

О.В. Кукса, Э.В. Приходько

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ ТИПА С–ЕI–Fe_{ост.} МЕТОДОМ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ (МНХС)

Получены прогнозные модели, позволяющие рассчитать активность углерода в трехкомпонентных металлических расплавах типа С–ЕI–Fe_{ост.}. Проведен сравнительный анализ методики модели направленной химической связи (МНХС) с методикой Вагнера, свидетельствующий о перспективности использования первой методики в расчетах активности компонента в металлических расплавах.

Современное состояние вопроса.

Вопрос о расчете коэффициента активности углерода, который был бы применим во всем интервале концентраций его и легирующих элементов, является открытым до сих пор. Параметры взаимодействия, предложенные Вагнером для разбавленных по углероду расплавов для этих целей оказались малопригодны, так как отклонения расчетных по данной методике величин $\lg f_C$ от экспериментальных, как правило, оказывались слишком велики.

На активность и растворимость углерода в металлическом расплаве в наибольшей степени влияет изменение химического состава данного расплава. Легирующие и примесные элементы, вступая во взаимодействие с углеродом при кристаллизации, определяют условия выделения карбидных и карбонитридных фаз. Поэтому изучение влияния легирующих элементов на поведение углерода представляет большой научный интерес. Более того, данные об изменении активности углерода в присутствии легирующих элементов используются не только в рамках термодинамики, но и для решения практически важных вопросов кинетики фазовых превращений.

Теоретические методы оценки активности углерода можно условно разделить на графические, аналитические и модельные [1–2]. Из модельных подходов наиболее часто используют приближения регулярных растворов и квазихимической теории. Наиболее точными считаются модельные представления М.И.Темкина и Л.А. Шварцмана об ограничении числа междоузлий, в которых могут располагаться атомы углерода.

Методика Вагнера использовалась лишь потому, что позволяла рассчитывать приближительные значения $\lg f_C$ при отсутствии достоверных экспериментальных данных и каких-либо других более удачных методик расчета.

Изложение основных материалов исследования.

В качестве независимых критериев для упорядочения имеющейся информации и оценки ее достоверности в нашем исследовании использова-

ны параметры межатомного взаимодействия элементов в сплавах, рассчитанные с помощью модели направленной химической связи (МНХС) [3–6]. Как уже ранее подчеркивалось, использование этих параметров позволяет делать то, что практически невозможно при использовании концентрационных зависимостей – объединять для изучения и прогнозирования свойств расплавы разных типов с разным числом неодинаковых элементов.

Выборка экспериментальных данных различных исследований была подготовлена и представлена нам доктором технических наук Соколовым В.М. (ФТИМС, г.Киев). Это уникальный по объёму и достоверности материал, поскольку при его подготовке Соколовым В.М., значения коэффициентов активности углерода (f_C) по экспериментальным данным разных исследователей сопоставлялись с величинами f_C , рассчитанными им по методу эквивалентных концентраций [7–8]. Выборка включает 882 тройных расплава типа C–E/–Fe_{ост.}, в числе которых партнёрами углерода были хром (73 системы), вольфрам (40), молибден (26), титан (37), ванадий (72) и другие эл–ты (Ni, Co, Mn, Cu, Nb, Zr, Ge, As, Sn, S, P). Причем диапазон колеблемости концентраций как углерода, так и легирующих элементов изменяется в очень широком интервале (по углероду от 0,1 до 6 вес.%, по легирующим – от 0,1 до 50% и более). В случае большого содержания легирующего элемента расчет активности углерода по методике Вагнера не является достоверным, и использовался лишь потому, что альтернативной методики, позволяющей выполнить такой расчет, ранее не было. При использовании МНХС же, наоборот, широкий диапазон изменения химического состава позволяет построить точные прогнозные модели для целого класса исследуемых систем.

Ранее Гринько А.Ю. предложила оригинальную методику определения логарифма коэффициента активности углерода, основанную на использовании результатов вычисления производных от модельных параметров по концентрациям по методу наименьших квадратов для систем C–E/–Fe_{ост.} с примесными элементами Ge, Si, P, Al [9]. Апробация предложенной модели проходила на системах с примесными элементами Sn, Ni, As, Co.

Данные Соколова В.М. о значениях f_C сопоставлялись с сочетанием интегральных модельных параметров (Z' , d и $\text{tg}\alpha$) структуры расплавов, дополненных температурой (T , К) традиционным для методики МНХС способом [4–5]. Так как характер влияния третьего – примесного или легирующего элемента – на активность углерода в железосодержащем расплаве носит сложный характер, модели разрабатывались таким образом, чтобы отразить специфику положения легирующих и примесных элементов в Периодической системе Менделеева и соответственно описать активность углерода для родственных по своим свойствам систем. Наиболее оптимальные на наш взгляд варианты сочетания примесных и легирующих элементов представлены ниже в нескольких

щих элементов представлены ниже в нескольких моделях.

На рис.1 и табл.1 приведены данные для расплавов с участием Ni, Co, Mn и Cu, которые с высоким коэффициентом корреляции ($r=0,99$) описываются уравнением:

$$\lg f_c = 5,825 \cdot d - 2,03 \cdot Z^v - 11,288 \cdot \operatorname{tg} \alpha + 0,001 \cdot T - 11,31 \quad (1)$$

Таблица 1. Модельные параметры структуры расплавов Fe–C, легированные Ni, Co, Mn и Cu.

Легир. эл–ты	$\lg f_c$ эксп.	$\lg f_c$ (МНХС)	$\lg f_c$ (Вагнер)	Z^v , е	d , 10^{-1} нм	Z_c	T , К
4,37C+8,96Ni	0,125	0,1304	0,871	1,466	2,384	-2,838	1623
3,68C+24,58Ni	0,352	0,3455	0,919	1,570	2,461	-2,996	1623
3,16C+49,00Ni	0,663	0,7094	1,112	1,611	2,511	-3,126	1823
4,36C+14,40Co	0,129	0,1265	0,871	1,536	2,407	-2,874	1623
3,67C+39,10Co	0,356	0,320	0,920	1,677	2,491	-3,035	1623
4,83C+2,40Mn	-0,066	-0,642	0,832	1,424	2,342	-2,748	1573
5,96C+37,90Mn	-0,390	-0,388	0,657	1,786	2,402	-2,833	1622
5,13C+ 1,27Cu	-0,038	-0,058	0,946	1,405	2,312	-2,705	1723
4,96C+ 4,60Cu	0,093	0,097	0,9622	1,430	2,332	-2,747	1823

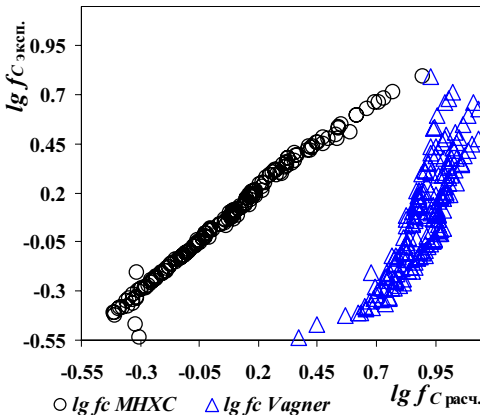


Рис.1. Соотношение между экспериментальными и рассчитанными значениями $\lg f_c$ для легирующих элементов Ni, Co, Mn, Cu в расплавах типа C–E/–Fe_{ост}.

В случае легирования расплавов Fe–C тугоплавкими легирующими элементами (Cr, W, Mo, Ti, V, Nb, Zr – табл.2) коэффициенты этого соотношения (рис.2) несколько меняются:

$$\lg f_c = 7,62 \cdot d - 1,953 \cdot Z^v - 13,9 \cdot \operatorname{tg} \alpha + 0,0013 \cdot T - 15,86 \quad (r=0,985) \quad (2)$$

Совместный анализ этих двух выборок частично усредняет эти результаты:

$$\lg f_c = 6,605 \cdot d - 2,17 \cdot Z^v - 42,82 \cdot \operatorname{tg} \alpha + 0,00123 \cdot T - 10,37 \quad (r=0,988) \quad (3)$$

Для расплавов, в которых спутниками углерода являются другие примесные *sp*-элементы (Ge, As, Sn, S, P – табл.3, рис.3) вклад отдельных

модельных параметров МНХС в формирование численных значений f_C выглядит существенно иным при том же уровне точности аппроксимации опытных данных. Для сравнительного анализа на рис. 3 помимо значений $\lg f_C$, рассчитанных по модели МНХС (4), добавлены два ряда расчетных данных (С–S, С–P), полученных с использованием параметров взаимодействия 1–2-го порядка (методика Вагнера).

Таблица 2. Модельные параметры структуры расплавов Fe–C, легированные Ti, V, Cr и Mo.

Легир. эл–ты	$\lg f_C$ эксп.	$\lg f_C$ (МНХС)	$\lg f_C$ (Вагнер)	Z' , е	d , 10^{-1} нм	Z_C	T , °К
4,74C+0,02Ti	0,005	0,033	0,8415	1,3815	2,3316	-2,731	1623
5,21C+0,59Ti	-0,063	-0,085	0,9431	1,4061	2,3103	-2,699	1723
5,964C+4,38Ti	-0,300	-0,255	1,1128	1,4870	2,3098	-2,703	1723
4,82C+1,55V	-0,046	-0,031	0,7395	1,4151	2,3407	-2,744	1593
5,22C+2,86V	-0,108	-0,084	0,7259	1,4514	2,3283	-2,724	1683
5,8C+7V	-0,249	-0,199	0,5411	1,5367	2,3282	-2,720	1723
5,05C+1,9Cr	-0,095	-0,138	0,8625	1,4341	2,3266	-2,718	1623
5,35C+6,23Cr	-0,107	-0,113	0,8244	1,5329	2,3371	-2,723	1723
6,27C+23,83Cr	-0,397	-0,431	0,6122	1,8195	2,3625	-2,712	1733
4,83C+1,43Mo	-0,024	-0,031	0,8488	1,4077	2,3336	-2,730	1623
5,56C+16,6Mo	-0,091	-0,055	0,8830	1,6612	2,3588	-2,723	1623
5,24C+26,87Mo	-0,015	-0,171	0,7266	1,8049	2,4107	-2,765	1623

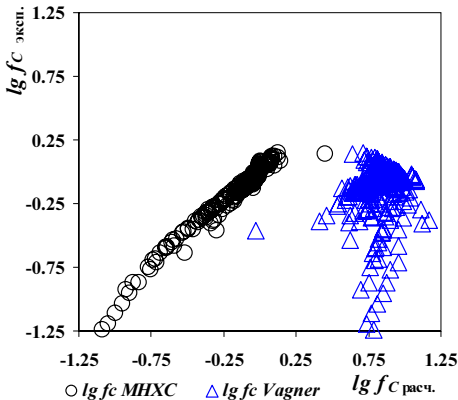


Рис. 2. Соотношение между экспериментальными и рассчитанными значениями $\lg f_C$ для легирующих элементов Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, W в расплавах типа С–Fe_{ост.}

Как видно из рисунка, использование модели МНХС представляется более целесообразным.

$$\lg f_C = 7,357 \cdot d + 2,863 \cdot Z' + 246,3 \cdot \text{tg} \alpha + 0,00016 \cdot T - 44,47 \quad (r=0,98) \quad (4)$$

Необходимо отметить, что среднестатистическая величина эффективного заряда углерода (Z_C) отражает на качественном уровне изменения активности углерода, что говорит о том, что используемая в МНХС ОЦК–подобная упаковка взаимодействующих ионов является в данном случае

работоспособной. Так, для первой группы (Ni, Co, Mn и Cu) взаимосвязь между $\lg f_C$ и Z_C составляет $r = -0,79$. Для второй группы (Cr, W, Mo, Ti, V, Nb, Zr) – $r = -0,7$. Для третьей группы (Ge, As, Sn, S, P) – $r = -0,95$. А для всего массива данных, включающих все три группы расплавов, $r = -0,68$.

Таблица 3. Модельные параметры структуры расплавов Fe–C, легированные P, S, As, Sn.

Легир. эл-ты	$\lg f_C$ эксп.	$\lg f_C$ (МНХС)	$\lg f_C$ (Вагнер)	$Z',$ е	$d,$ 10^{-1} нм	Z_C	$T, ^\circ\text{K}$
4,16C + 1,47P	0,155	0,139	0,8045	1,398	2,368	-2,792	1563
3,48C + 4,24P	0,419	0,464	0,8753	1,439	2,412	-2,864	1623
0,21C + 19,10P	2,292	1,889	2,5001	1,576	2,627	-3,211	1723
4,306C + 0,354S	0,024	0,029	0,7669	1,375	2,361	-2,779	1473
4,900C + 0,760S	0,073	0,071	0,9107	1,403	2,326	-2,725	1773
4,770C + 2,060S	0,155	0,275	0,9426	1,426	2,340	-2,752	1823
4,60C + 1,04As	0,026	0,030	–	1,390	2,343	-2,749	1593
4,00C + 4,60As	0,224	0,282	–	1,416	2,390	-2,824	1593
3,51C + 9,05As	0,444	0,581	–	1,457	2,433	-2,890	1683
5,21C + 0,66Sn	0,194	-0,027	–	1,402	2,305	-2,689	1823
3,53C + 10,53Sn	0,542	0,566	–	1,452	2,440	-2,893	1823

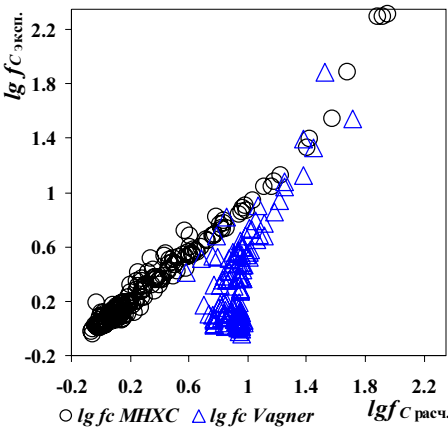


Рис.3. Соотношение между опытными и рассчитанными по уравнению (4) значениями $\lg f_C$ для расплавов железа с sp -примесями.

Отдельно от рассмотренных групп расплавов необходимо рассматривать расплавы систем Fe–C–Si и Fe–C–Al (табл.4). Их представительная выборка (157 расплавов) описывается (рис.4) с точностью $r=0,994$ уравнением (5):

$$\lg f_C = 3,084 \cdot d + 11,3117 \cdot \Delta d + 0,2625 \cdot \Delta Z' + 0,00046 \cdot T - 5,9883 \quad (5)$$

Наибольшие формальные затруднения при поиске оптимальной статистической модели для всего массива из 882 расплавов представили попытки объяснить на языке модельных параметров отклонение от общей закономерности значений $\lg f_C$ для низкоуглеродистых высококремнистых ($\text{Si} > 15 \text{ вес. \%}$) расплавов, для которых $\lg f_C \geq 1,5$.

Таблица 4. Модельные параметры структуры расплавов $Fe-C$, легированных Si и Al .

Легир. эл-ты	$lg f_c$ эсп.	$lg f_c$ (МНХС)	$lg f_c$ (Вагнер)	Z' , е	d , 10^{-1} нм	Z_c	T , К
4,480C+ 0,55Si	0,090	0,065	0,8389	1,388	2,344	-2,751	1623
3,620C+ 3,89Si	0,372	0,374	0,9908	1,450	2,377	-2,804	1623
2,590C+ 7,50Si	0,730	0,763	1,1667	1,501	2,426	-2,875	1623
2,360C+11,64Si	1,019	1,066	1,5721	1,573	2,408	-2,856	1973
1,210C+19,66Si	1,428	1,611	2,3115	1,646	2,434	-2,900	1973
4,56C + 1,12Al	0,064	0,066	0,8508	1,391	2,354	-2,782	1623
3,55C + 7,76Al	0,396	0,451	0,8905	1,428	2,479	-3,051	1623
3,09C+11,22Al	0,552	0,603	0,9052	1,435	2,535	-3,169	1623
2,02C+18,88Al	0,948	0,979	0,8803	1,425	2,661	-3,413	1623
1,11C+24,88Al	1,372	1,407	0,8038	1,392	2,768	-3,601	1623

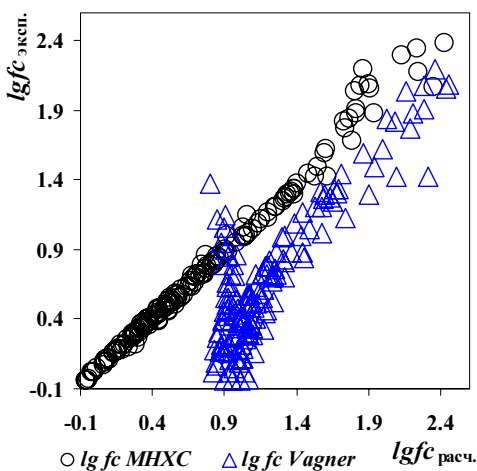


Рис.4. Соотношение между опытными и рассчитанными по уравнению (5) значениями $lg f_c$ для железоуглеродистых расплавов, легированных Si и Al .

Если исключить приблизительно 20 расплавов, для которых $lg f_c \geq 1,5$, то для всей остальной выборки получена обобщающая модель, которую можно использовать с достаточной для практических целей точностью для

расчёта активности углерода в многокомпонентных сложнолегированных сталях и сплавах:

$$lg f_c = 0,452 - 1,307 \cdot d - 99 \cdot tg \alpha - 1,76 \cdot Z' - 4,447 \cdot Z_c + 0,00132 \quad (r=0,97) \quad (6)$$

Выводы.

Исходя из представленного на рис.1–4 сравнительного анализа двух методик расчета – МНХС и Вагнера, можно сделать вывод о том, что при расчете активности углерода в данных расплавах использование методики физико-химического моделирования является, несомненно, более предпочтительным, чем в случае применения методики расчета активности примесного элемента по параметрам взаимодействия 1-го, 2-го порядка

(методика Вагнера). Она является в данном случае неработоспособной из-за больших погрешностей вычисления, связанных с большим процентным содержанием примесного или легирующего элемента и специфичности самой методики Вагнера.

1. *Свидунович Н.А., Глыбин В.П., Свирко Л.К.* Взаимодействие компонентов в сплавах. –М.: Металлургия, 1989. –158с.
2. *Могутнов Б.Н., Томилин И.А., Шварцман Л.А.* Термодинамика сплавов железа. –М.: Металлургия, 1984. –208с.
3. *Приходько Э.В.* Металлохимия многокомпонентных систем. –М. Металлургия. –1995. –320с.
4. *Приходько Э.В.* О физико–химической модели структуры металлических расплавов // Изв. АН СССР. Металлы. –1986. –№4. –С.20–26.
5. *Приходько Э.В.* Теоретические основы физико–химических моделей структуры многокомпонентных материалов. // Изв. АН СССР. Металлы. –1991. –№6. –С.208–214.
6. *Приходько Э.В.* Методика определения параметров направленного межатомного взаимодействия в молекулах и кристаллах. // Металлофизика и новейшие технологии. –1995. –№11. –С.54–60.
7. *Соколов В.М., Ковальчук Л.А.* О температурной зависимости растворимости азота в многокомпонентных расплавах на железной основе. // Изв. АН СССР. Металлы. –1986. –С.15–20.
8. *Соколов В.М., Теслер Г.С., Попов Б.А.* Расчет температурной зависимости растворимости азота в никелевых сплавах // Изв.АН СССР.– Металлы. –1987. –№3. – С.39–43.
9. *Гринько А.Ю.* Определение численного значения активности углерода в системе «железо–углерод–легирующий компонент» // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – №7. – 2004. –С.331 – 336.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. Д.Н.Тогобицкой