

УДК 621.74

К.Д. Савельев (асп. каф. ФХЛСиП), В.М. Голод, к.т.н., проф.

ПРОБЛЕМА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ

Моделирование физико-химических процессов, применяемое при разработке литейной технологии в составе САПР, требует информационного обеспечения различными параметрами. В настоящее время описаны термодинамические свойства фаз ряда систем (двух- и трехкомпонентных), являющихся базовыми для промышленных сплавов. Модели кристаллизации двойных и тройных сплавов в совокупности с термодинамическими расчетами позволяют получить достоверные значения параметров важнейших процессов: тепловых, кристаллизационных, диффузионных, ликвационных и др.

Наличие в промышленных литейных сплавах более трех компонентов требует учета их совместного влияния на свойства сплавов. Простое увеличение числа компонентов в существующих моделях сталкивается с целым рядом трудностей в их реализации, т.к. целый ряд систем плохо изученны (С-Р, С-S и др.) или вообще не исследованы (четырёх и более компонентные системы):

- с увеличением числа компонентов в системе возможно появление новых фаз, свойства которых требуется предварительно исследовать;
- появление в составе какой-либо фазы нового компонента требует знания параметров его взаимодействия (двойных, тройных и более высокого порядка) со всеми ранее присутствовавшими.

Следовательно, в настоящее время полное термодинамическое моделирование свойств многокомпонентных систем весьма сложно и эти модели требуют “инженерного” упрощения, которое может быть сделано в силу следующих соображений:

- параметрами взаимодействия некоторых компонентов можно пренебречь, т.к. они играют различную роль в сплаве (составляют его основу, являются легирующие, примесями, в том числе с весьма малым содержанием компонентов);
- металлографические исследования структур сплавов показывают, что наличие в химическом составе сплава некоторых элементов (например, Mn, Ni, Cu в серых чугунах) не приводит к появлениям особых структурных составляющих;
- известные авторам публикации термодинамических свойств многокомпонентных систем (за редким исключением) не содержат собственно параметров взаимодействия более, чем трех компонентов, т.е. в большинстве случаев возможно адекватное описание систем на основе двойных и тройных параметров взаимодействия;
- при введении параметров высокого порядка в выражение для энергии Гиббса входит произведение ряда малых сомножителей, отражающих мольные концентрации компонентов, что автоматически приводит к существенному уменьшению их вклада.

В работе на основе этих соображений построена упрощенная модель сплавов системы Fe-C-Si-Mn. В ней учтены известные по публикациям зарубежных авторов двойные (Fe-C, Fe-Si, Fe-Mn, C-Si, C-Mn, Si-Mn) и некоторых тройные (Fe-C-Si, Fe-C-Mn и частично Fe-Mn-Si) параметры взаимодействия; остальные взаимодействия опущены. Принималось, что добавление в систему Fe-C кремния и марганца не происходит образование новых фаз. Адекватность построенной модели проверена на основе оценки влияния этих компонентов (отдельно и в совокупности) на такие технологически важные параметры, как эвтектичность сплава, углеродный эквивалент, известные из многолетней производственной и исследовательской практики.

Выявлено существенное влияние на эти параметры отдельно кремния (увеличивает углеродный эквивалент и эвтектичность сплава) и значительно более слабое влияние марганца (снижает углеродный эквивалент и эвтектичность сплава) для концентраций компонентов, отвечающих промышленным серым чугунам. В частности, получены зависимости углеродного эквивалента от концентрации компонентов в виде

$$C_э = C + 0.31 Si,$$

$$C_э = C - 0.024 Mn,$$

которые хорошо согласуются с известными данными. Малое влияние марганца на эвтектичность сплава дает возможность не учитывать этот компонент при расчете, что также отвечает результатам экспериментальных наблюдений.

При рассмотрении совместного влияния кремния и марганца установлено, что характер их раздельного влияния сохраняется, т.е. для углеродного эквивалента хорошо выполняется известное правило аддитивности

$$C_э = C + 0.31 Si - 0.024 Mn,$$

а влияние марганца на эвтектичность находится в пределах погрешности.

Таким образом, построенная модель сплава Fe-C-Si-Mn удовлетворительно описывает ряд свойств этой системы, что дает возможность считать корректными другие важные параметры, полученные при моделировании: влияние компонентов на температурный интервал и теплоту кристаллизации сплавов, сведения о которых отсутствуют в литературе. Кремний существенно снижает, а марганец менее значительно повышает эти параметры по сравнению с чистыми сплавами Fe-C (см. табл.1), причем при совместном воздействии определяющую роль играет кремний.

Таблица 1. Температурный интервал ΔT_{LS} и теплота кристаллизации $Q_{кр}$ сплавов Fe-C-Si-Mn (при равных массовых содержаниях Si и Mn)

Состав сплава, % ат.			ΔT_{LS}	$Q_{кр}$
C	Si	Mn	°C	кДж/моль
9	-	-	223.91	18.6
12	-	-	155.43	16.2
9	5	-	127.90	16.7
12	5	-	49.070	14.5
9	-	3	248.90	19.5
12	-	3	181.36	16.9
9	5	3	145.17	17.2
12	5	3	67.910	14.9

Приведенные данные доказывают возможность упрощенного моделирования свойств сложной системы (Fe-C-Si-Mn), а также обосновать выбор системы Fe-C-Si в качестве базовой для расчета характеристик серых чугунов при упрощенном учете влияния менее активных компонентов (марганец и др.), что открывает возможность определить важные характеристики этой системы.