

Министерство образования и науки Российской Федерации

---

САНКТ–ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

**Приоритетный национальный проект «Образование»  
Национальный исследовательский университет**

***В.М. ГОЛОД   К.Д. САВЕЛЬЕВ***

**ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

Санкт-Петербург  
Издательство Политехнического университета  
2010

УДК 621.74.01:669.14.018:004.9

ББК 30.61в6:34.22

Г 614

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,  
зав. кафедрой «Исследование структуры и свойств материалов»  
Факультета технологии и исследования материалов СПбГПУ, *Е.Л. Гюлиханданов*  
Кандидат технических наук,  
и.о. главного металлурга ОАО «Балтийский завод», *Е.С. Мурзин*

*Голод В.М. Вычислительная термодинамика в материаловедении: учеб. пособие / В.М. Голод, К.Д. Савельев. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 217 с.*

ISBN

В пособии изложены научные основы вычислительной термодинамики и ее приложений в материаловедении. Рассмотрен математический аппарат термодинамического моделирования фазовых превращений в многокомпонентных сплавах на основе железа и алюминия. Приведены условия выделения стабильных и метастабильных фаз при кристаллизации сплавов железа и алюминия, для которых построен ряд бинарных диаграмм состояния различного ранга метастабильности.

Излагаются термодинамические основы и кинетические этапы формирования и эволюции первичной структуры различной морфологии – дендритной, перитектической и эвтектической – при равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов железа и алюминия. Приведены теплофизические характеристики, полученные на основе термодинамического моделирования широкого круга многокомпонентных сплавов. Рассмотрен ряд приложений вычислительной термодинамики для решения современных проблем материаловедения.

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям «Металлургия» и «Материаловедение» при изучении специальных дисциплин учебного плана магистерской подготовки, а также может быть использовано широким кругом специалистов, студентами и аспирантами различного металлургического профиля.

Работа выполнена в рамках реализации Инновационной образовательной программы Санкт-Петербургского государственного политехнического университета

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета

© Голод В.М., Савельев К.Д., 2010

© Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

ISBN

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Оглавление .....</b>	<b>3</b>
<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Теоретические основы вычислительной термодинамики.....</b>	<b>8</b>
1.1. Описание свойств веществ и сплавов .....	9
1.2. Термодинамический расчет фазовых равновесий.....	19
<b>2. Диаграммы состояния многокомпонентных сплавов .....</b>	<b>37</b>
2.1. Диаграммы состояния бинарных систем на основе железа .....	37
2.2. Диаграммы состояния бинарных систем на основе алюминия .....	43
2.3. Диаграммы состояния тройных сплавов.....	45
2.4. Политермические разрезы диаграмм состояния промышленных сплавов .....	57
<b>3. Равновесная кристаллизация многокомпонентных сплавов ...</b>	<b>65</b>
3.1. Равновесная кристаллизация трехкомпонентных сплавов.....	65
3.2. Кристаллизация сплавов перитектического типа (сталей).....	70
3.3. Кристаллизация сплавов эвтектического типа (чугунов).....	79
3.4. Связь коэффициента распределения компонента с изменением эвтектической температуры.....	82
<b>4. Теплофизические характеристики сплавов .....</b>	<b>92</b>
4.1. Энтальпийный расчет выделения теплоты затвердевания .....	92
4.2. Теплофизические характеристики перитектических сплавов на основе железа .....	94
4.3. Теплофизические характеристики эвтектических сплавов на основе железа.....	100
4.4. Теплофизические характеристики алюминиевых сплавов.....	109
<b>5. Термодинамика и кинетика формирования структуры при кристаллизации сплавов.....</b>	<b>118</b>
5.1. Базовая система уравнений .....	118
5.2. Кинетика теплоотвода и тепловыделения при кристаллизации .....	121
5.3. Дендритная кристаллизация первичной твердой фазы .....	125
5.4. Кристаллизация перитектических сплавов .....	152
5.5. Кристаллизация эвтектических сплавов .....	159

<b>6. Компьютерный анализ в материаловедении .....</b>	<b>177</b>
6.1. Вступление .....	177
6.2. Метастабильные варианты диаграммы Fe-C .....	179
6.3. Метастабильные диаграммы алюминия с переходными металлами .....	185
6.4. Газоусадочная пористость в отливках из алюминиевых сплавов .....	192
6.5. Неоднородность структуры при закалке крупногабаритных поковок.....	196
6.6. Формирование покрытия при холодном газодинамическом напылении.....	203
<b>Библиографический список .....</b>	<b>211</b>
<b>Приложение .....</b>	<b>213</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Классическое металловедение и современное материаловедение основную часть своих усилий направляют на установление тех зависимостей, которые связывают конечные свойства (механические и функциональные) и работоспособность изделий машиностроения с технологией – условиями их формирования и составом металла, и в первую очередь – с особенностями процесса кристаллизации, что позволяет мобилизовать накопленные знания для управления качеством изделий. Важным инструментом этого анализа, который освоило за последние десятилетия современное материаловедение, является аппарат компьютерного моделирования физико-химических процессов при фазовых переходах, сделавший возможным появление и развитие *«вычислительной термодинамики»* как синтеза термодинамики и физической химии с компьютерными технологиями. Это научное направление и ее новый инструментарий уже стали неотъемлемой частью исследований, проводимых в области создания новых сплавов и разработки технологии производства изделий из них.

Независимо и одновременно с этим развитие математических моделей различного физико-химического профиля в области выплавки металлов, их литья, сварки, термической и пластической обработки привело к созданию программных средств моделирования процессов формирования структуры и свойств металлических изделий при их изготовлении, т.е. к созданию основ *«вычислительного материаловедения»* как синтеза физики металлов, материаловедения и компьютерных технологий.

Предлагаемое учебное пособие предназначено для решения двух пионерных для материаловедения задач:

- ввести студента-металлурга в круг новых научных идей и помочь в освоении современного математического аппарата термодинамического моделирования фазовых превращений в многокомпонентных промышленных сплавах;

- ознакомить студента с приложениями вычислительной термодинамики при синтезе компьютерных моделей для решения многообразных научно-технических и технологических задач современного материаловедения.

Структура пособия отвечает программе учебной дисциплины «Вычислительная термодинамика в материаловедении», разработанной в качестве дисциплины магистерской подготовки по направлениям «Металлургия» и «Материаловедение», и обобщающего опыт, накопленный в течение ряда лет (с 2002 г.) на кафедре «Физико-химия литейных сплавов и процессов» при изложении ряда разделов вычислительной термодинамики как дополнительных глав учебной дисциплины «Теория литейных процессов». Чтение лекций сопровождалось соответствующим компьютерным практикумом с использованием ранее разработанного программного комплекса «POLYTHERM» в сочетании с подготовленными учебно-методическими и научными публикациями [1, 2].

При освоении данной учебной дисциплины важно, что она относится к числу *общеметаллургических*, т.е. ориентирована на использование широким кругом студентов и специалистов различного профиля, в связи с чем реализует общеметодический подход к изложению постановки задач и выбору объектов исследования, а также содержит многочисленные примеры обработки результатов термодинамического моделирования для получения информации о ходе процессов и ее использования при решении научно-технических и технологических задач. Стиль изложения материала в пособии предполагает возможность его многообразного использования в качестве:

- методического пособия для самостоятельного освоения научных основ термодинамического моделирования фазовых превращений при выполнении магистерских и кандидатских диссертационных работ и самостоятельной работе с различными программными комплексами (ThermoCalc, FactSage, Pandat, POLYTHERM и др.);

- учебного пособия для ознакомления с проблематикой и методологией нового научного направления – вычислительной термодинамики – при изучении соответствующей дисциплины или родственных специальных учебных дисциплин;
- пособия при выполнении учебно-вычислительного практикума в рамках преподавания или освоения дисциплины «Вычислительная термодинамика в материаловедении», а также углубленного изучения учебной дисциплины «Физическая химия».

Для успешного освоения дисциплины «Вычислительная термодинамика в материаловедении» необходимо, чтобы ему предшествовало изучение комплекса базовых дисциплин – материаловедения, физической химии и прикладной математики (разделы программирования и численного решения нелинейных уравнений), сочетание знаний которых позволяет формировать методологию термодинамического моделирования.

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Важнейшей составной частью углубленных физико-химических исследований сплавов является количественный термодинамический анализ, для которого нужны сведения не только о термодинамических характеристиках индивидуальных веществ, но и о бинарных и более сложных системах, в том числе в расплавленном состоянии. Для практического использования наиболее удобно представление результатов экспериментов по определению термодинамических характеристик сплавов не отдельными значениями, а моделями различной структуры с применением эмпирических параметров. Исторически модели прошли эволюцию от наиболее простых (идеальный раствор) до значительно более сложных (субрегулярный раствор). В последние десятилетия усилиями международной группы ученых SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), возглавляемой профессором М. Хиллертом, описана структура модели субрегулярного раствора, обработаны значительные объемы экспериментальной информации и получены количественные оценки параметров моделей для двойных, тройных и некоторых четверных металлических систем, находящих широкое применение в промышленности. Одной из особенностей модели является ее универсальность: с ее помощью можно описать свойства фаз различной физико-химической природы, выделить и учесть вклад химического и магнитного упорядочения. Модель может быть легко обобщена для случая многокомпонентных сплавов. Описание свойств сплавов и их исследование на основе таких представлений, в том числе расчет диаграмм состояния многокомпонентных систем, получили общепринятое обозначение CALPHAD-метода (CALculation of PHAse Diagrams).



## 1.1. ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И СПЛАВОВ

### 1.1.1. Простые вещества

Металлургическое производство наиболее часто сталкивается с конденсированными средами (твердыми, жидкими), находящимися при постоянном давлении 1 атм. Поэтому состояние металлургической системы в целом ряде случаев удобно характеризовать изобарно-изотермическим потенциалом – мольной энергией Гиббса. Экспериментальные данные о мольной энергии Гиббса  $\Delta^\circ G_i$  простого вещества  $i$  представляют в виде полинома

$$\Delta^\circ G_i = a_{oi} + b_{oi}T + c_{oi}T \ln T + \sum d_{ni}T^n, \quad (1.1)$$

где  $a_{oi}$ ,  $b_{oi}$ ,  $c_{oi}$ ,  $d_{ni}$  – постоянные для данного вещества и определенного температурного интервала коэффициенты; показатели степени  $n$  обычно выбирают равными 2, 3 и  $-1$ ,  $T$  – абсолютная температура, ноль слева от буквы  $G$  указывает, что величина относится к простому (чистому) веществу. Поскольку абсолютное значение энергии Гиббса  $^\circ G_i$  не определено, то рассчитывают относительную величину  $\Delta^\circ G_i$ , значение которой отсчитывают от энтальпии избранного стандартного состояния  $H_i^{SER}$  (SER – Stable Element Reference) для элемента  $i$  при 298,15 К, т.е.  $\Delta^\circ G_i = ^\circ G_i - H_i^{SER}$ . Далее знак  $\Delta$  опущен, под  $^\circ G_i$  понимается относительная мольная энергия Гиббса.

Для подавляющего числа химических элементов в различных аллотропных модификациях экспериментально определены коэффициенты в выражениях вида (1.1), оптимизированные значения которых приводятся в литературе. Другие мольные термодинамические характеристики: энтропию  $^\circ S_i$ , энтальпию  $^\circ H_i$  и теплоемкость при постоянном давлении  $^\circ c_{pi}$  – рассчитывают через коэффициенты выражения (1.1).

Для ферромагнитных и антиферромагнитных материалов учитывают вклад магнитного упорядочения  $^{mg}G_i$  в мольную энергию Гиббса в виде

$$^{mg}G_i = RT \ln(\beta_0 + 1) f(\tau),$$

где  $\beta_0$  – средний магнитный момент на атом;  $f(\tau)$  – функция относи-

тельной температуры  $\tau$ , которая зависит от типа кристаллической структуры:

$$f(\tau) = 1 - \left[ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \left( \frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] \cdot D^{-1} \quad \text{для } \tau \leq 1,$$

$$f(\tau) = - \left[ \frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] \cdot D^{-1}, \quad \text{для } \tau > 1,$$

где  $\tau = T/T^*$ ,  $T^*$  – критическая температура для материала (температура Кюри  $T_C$  для ферромагнитных материалов и температура Нееля  $T_N$  для антиферромагнитных материалов). Параметр  $D$  зависит от вида кристаллической модификации материала и определяется выражением

$$D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{p} - 1 \right),$$

где коэффициент  $p$  зависит от кристаллической структуры; для ОЦК  $p = 0,40$ , для других фаз  $p = 0,28$ .

В Приложении приведены данные для некоторых фаз чистых железа, углерода, кремния, хрома, никеля, алюминия и меди.

### 1.1.2. Термодинамические модели растворов

Термодинамические модели растворов для двухкомпонентной системы представляют наиболее простой случай.

*Идеальный раствор.* Наиболее простой моделью, которой могут описываться свойства двойного сплава, является модель идеального раствора. Идеальным называют раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется закон Рауля:

$$p_i = p_i^\circ x_i, \quad (1.2)$$

где  $p_i$  – давление насыщенного пара компонента  $i$  над раствором,  $p_i^\circ$  – давление насыщенного пара компонента  $i$  над чистым компонентом при той же температуре,  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$  в растворе. Изменение энергии Гиббса при образовании идеального двухкомпонентного раствора равно [3]:

$$\Delta G^{id} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (1.3)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. Энтальпия образования идеального раствора равна нулю.

Модель идеального раствора не требует эмпирических параметров. Однако экспериментальное исследование двойных сплавов показало, что очень небольшое их количество подчиняется соотношениям для идеальных растворов (в частности, сплавы Fe-Co, Fe-Cr, Fe-Ni близки к идеальным растворам), причем модель идеального раствора может использоваться в ряде случаев для получения информации о поведении системы в нулевом приближении.

Для описания свойств реальных растворов используют различные модели, учитывающие их отклонения от идеальности. При этом вводится понятие избыточной энергии Гиббса  $G^{ex}$ , которая в сумме с (1.3) дает изменение энергии Гиббса при образовании реального раствора. Вместо понятия «мольная доля»  $x_i$  для компонента  $i$  реального раствора вводится понятие «активности»  $a_i$ , связанной с мольной долей компонента соотношением:

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (1.4)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициент активности. Активность также связана с относительной парциальной энергией Гиббса компонента  $\bar{G}_i$ :

$$a_i = \exp\left(\frac{\bar{G}_i}{RT}\right). \quad (1.5)$$

Во многих реальных металлургических системах в жидкой металлической фазе один из компонентов содержится в преобладающем количестве, а растворенных веществ несколько. Влияние компонентов на активность друг друга в разбавленном растворе учитывается с помощью параметров взаимодействия.

*Разбавленный раствор.* Аппарат параметров взаимодействия был предложен Вагнером. Основу метода составляет разложение соответствующей избыточной термодинамической функции ( $G_i^{ex}$ ,  $H_i$  или  $S_i^{ex}$ ) в ряд Тейлора около точки, соответствующей чистому растворителю. В большинстве случаев ограничиваются членами ряда нулевой и первой степени. Для более точных расчетов в формулы вводят члены второй степени.

Остальными членами ряда пренебрегают. Если за стандартное состояние принимают чистый компонент  $i$ , то для логарифма коэффициента активности  $\ln \gamma_i = G_i^{ex}/RT$  получают:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^n \varepsilon_i^j x_j + \sum_{j=2}^n \rho_i^j x_j^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{\substack{k=2 \\ j < k}}^n \rho_i^{j,k} x_j x_k. \quad (1.6)$$

Величина  $\varepsilon_i^j$  характеризует влияние растворенного вещества  $j$  на коэффициент активности также растворенного вещества  $i$ .

Ограничения в применении этого метода связаны с тем, что экспериментально определены параметры взаимодействия компонентов практически только в железе и никеле, причем в подавляющем большинстве случаев только параметры взаимодействия первого порядка; для небольшого числа компонентов есть информация о температурной зависимости параметров взаимодействия. Параметры взаимодействия отражают влияние только одного компонента, что не позволяет их непосредственно применять при расчетах диаграмм состояния. Метод дает надежную информацию об активности растворенного компонента в ограниченной области его концентрации. Также необходимо отметить, что сами значения параметров взаимодействия, приводимые в литературе с конца 40-х до конца 80-х годов XX века, для одних и тех же систем имеют разброс более  $\pm 50\%$ . В частности, для системы Fe-C при 1600 °C есть данные  $\ln \gamma_C^0 = -0,53$ ;  $\varepsilon_C^C = 11,2$ ;  $\rho_C^C = -5,6$  (1970 г.), и  $\ln \gamma_C^0 = -0,562$ ;  $\varepsilon_C^C = 7,84$ ;  $\rho_C^C = 10,88$  (1990 г.), т.е. отличия достигают по модулю 35...65 %, а  $\rho_C^C$  отличаются знаком. Более того, исследования показали, что хронологически не происходит сходимости данных к некоторому значению.

Следовательно, аппарат параметров взаимодействия Вагнера не может быть применен для описания поведения компонентов сплава в широком температурно-концентрационном интервале.

*Регулярный раствор.* Для определенной группы растворов с небольшим отклонением от идеального поведения можно принять, что изменение парциальной мольной энтропии каждого из компонентов

при его переходе в раствор данного состава равно этой же величине для идеального раствора, а теплота смешения

$$RT \ln a_i = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \bar{H}_i + RT \ln x_i, \bar{H}_i = RT \ln \gamma_i \quad (1.7)$$

является единственной причиной отклонений от идеальности. Такие растворы по предложению Гильдебранда называют регулярными. Концепция регулярных растворов благодаря существенному расширению расчетных возможностей получила довольно широкое распространение для металлических, солевых и оксидных расплавов [3]. Коэффициенты активности компонентов ряда сплавов удовлетворительно подчиняются соотношениям регулярных растворов.

Анализ данных, представленных в литературе, позволяют сделать вывод о том, что на основе моделей идеальных, регулярных и атермальных [3] растворов не могут быть описаны термодинамические свойства систем с сильным взаимодействием между компонентами. Такими системами являются, в частности, системы Fe-C и Fe-Si. Они характеризуются значительной энтальпией смешения, а существенное различие свойств компонентов растворов приводит к тому, что образование некоторых пар частиц является предпочтительным, т.е. система оказывается более упорядоченной, чем идеальная. Следовательно, избыточные термодинамические характеристики для таких систем могут быть получены только на основе экспериментальных данных, которые представляют в виде температурно-концентрационных рядов при ненулевых значениях энтальпии или энтропии смешения сплавов. Такие описания принято называть моделью субрегулярного раствора (раздел 1.1.4).

### **1.1.3. Расчет избыточных термодинамических функций многокомпонентной системы по данным о бинарных системах**

Термодинамические свойства растворов описывают с помощью полиномиальных функций различных типов. Тройные и более сложные системы характеризуют путем усреднения свойств граничных

бинарных систем с использованием различных схем суммирования. Параметры взаимодействия, специфичные для многокомпонентных систем, могут быть выведены из достаточно точных экспериментальных данных.

Для большинства многокомпонентных систем избыточные характеристики образования растворов могут быть удовлетворительно воспроизведены при помощи эмпирических уравнений, оперирующих степенными рядами или геометрически взвешенными суммами параметров граничных бинарных систем, для которых имеется больше опытной информации. Преимущество этих аналитических уравнений состоит в том, что они используют одни и те же выражения для описания характеристик смешения многокомпонентных систем и позволяют обойтись без явного решения систем нелинейных уравнений. Однако если приходится учитывать члены высокого порядка, то их введение не всегда имеет надежное теоретическое обоснование.

Выведено несколько типов уравнений, основывающихся на «геометрическом» принципе суммирования параметров смешения бинарных систем (рис. 1.1).

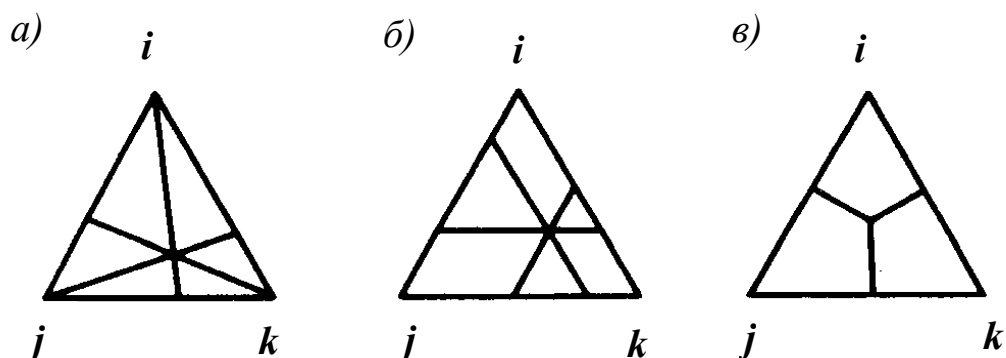


Рис. 1.1. Графическая иллюстрация к методам Колера (а), Колине (б), Муггиану (в) суммирования параметров смешения бинарных систем

Методы Колера, Колине и Муггиану симметричны по компонентам. Они не приводят к одинаковым результатам для тройных систем. Если избыточные характеристики смешения бинарных систем описывают с помощью модели субрегулярных растворов, то методы Колине

и Муггиану дают одинаковые результаты. Если значения, рассчитанные по какому-то уравнению, отличаются от экспериментальных данных, то эта разность может быть представлена степенными рядами, коэффициенты которых рассчитывают методами оптимизации.

Метод Редлиха-Кистера требует аналитического представления исходных данных. Для исходных граничных двойных систем, например для системы  $i$ - $j$ , зависимость  ${}^{ex}G$  от состава должна быть представлена в следующем виде:

$${}^{ex}G = x_i x_j [ {}^0 J_{i,j} + {}^1 J_{i,j} (x_i - x_j) + {}^2 J_{i,j} (x_i - x_j)^2 + \dots ]. \quad (1.8)$$

Здесь  ${}^r J_{ij}$  – коэффициенты, определяемые из экспериментальных данных.

Для тройной системы  $i$ - $j$ - $k$

$$\begin{aligned} {}^{ex}G = & x_i x_j [ {}^0 J_{i,j} + {}^1 J_{i,j} (x_i - x_j) + {}^2 J_{i,j} (x_i - x_j)^2 + \dots ] + \\ & + x_j x_k [ {}^0 J_{j,k} + {}^1 J_{j,k} (x_j - x_k) + {}^2 J_{j,k} (x_j - x_k)^2 + \dots ] + \\ & + x_i x_k [ {}^0 J_{i,k} + {}^1 J_{i,k} (x_i - x_k) + {}^2 J_{i,k} (x_i - x_k)^2 + \dots ] + \\ & + x_i x_j x_k ( {}^1 J_{i,j,k} x_i + {}^2 J_{i,j,k} x_j + {}^3 J_{i,j,k} x_k ). \end{aligned} \quad (1.9)$$

Коэффициенты  ${}^r J_{ij}$  в уравнении (1.9) относятся к соответствующим двойным системам;  ${}^r J_{i,j,k}$  определяют по экспериментальным данным для тройной системы. По данным [3] для жидких металлических систем вполне достаточно учитывать первые три слагаемые в уравнении (1.9), коэффициенты, характеризующие тройные системы, определять нет необходимости. Для более сложных многокомпонентных систем выражение для мольной избыточной энергии Гиббса может быть получено по аналогии с (1.9) при учете влияния параметров двойных и тройных систем.

#### 1.1.4. Многокомпонентные фазы

Ниже представлены модели, применяемые для аппроксимации полной энергии Гиббса фаз различной природы в многокомпонентной системе: растворов замещения и внедрения, фаз постоянного состава, которые используют для представления термодинамических параметров стабильных и метастабильных фаз системы Fe-C: расплава ( $l$ ), феррита

( $\alpha$ ,  $\delta$ ), аустенита ( $\gamma$ ), графита ( $g$ ), цементита ( $c$ ).

*Раствор замещения.* В большинстве многокомпонентных систем жидкие, а также твердые фазы рассматривают как растворы замещения, где атомы химических элементов расположены в одной подрешетке. Экспериментальные данные о свойствах такого раствора (активность компонентов, парциальные и интегральные термодинамические величины, равновесные составы фаз) подвергают строгому отбору, оптимизируют и результат представляют в виде выражения для полной мольной энергии Гиббса  $G^\varphi$  раствора замещения  $\varphi$

$$G^\varphi = \sum_{i=1}^K x_i \circ G_i^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi, \quad (1.10)$$

где  $x_i$  – атомная доля компонента  $i$  в сплаве,  $\circ G_i^\varphi$  – энергия Гиббса чистого компонента  $i$  в модификации  $\varphi$  в гипотетическом немагнитном состоянии,  ${}^{id}G^\varphi$  – идеальная компонента энергии смешения,  ${}^{ex}G^\varphi$  – избыточная энергия Гиббса, учитывающая взаимодействие между компонентами сплава. Физический смысл такой модели состоит в следующем: раствор замещения представляют в виде равномерной смеси атомов компонентов; первое слагаемое (1.10) включает энергию Гиббса системы, состоящей из компонентов, взятых в таких же количествах, что и в растворе, но не смешанных друг с другом; второе – уменьшение энергии Гиббса за счет конфигурационного вклада энтропии при перемешивании без учета взаимодействия компонентов, которое учитывает третье слагаемое. В модели при необходимости учитывают вклад магнитной составляющей в энергию Гиббса фазы.

Идеальная составляющая энергии Гиббса равна изменению энтропии при образовании идеальной  $K$ -компонентной смеси, умноженному на температуру:

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i.$$

Избыточная энергия Гиббса  ${}^{ex}G^\varphi$  представляется полиномом Редлиха-Кистера-Муггиану в виде



$${}^{ex} G^{\Phi} = \sum_{i < j}^K x_i x_j \sum_{r=0} {}^r J_{i,j} (x_i - x_j)^r, \quad (1.11)$$

где  $J_{ij}$  – параметры взаимодействия между компонентами  $i$  и  $j$ ,  $r$  – номер параметра взаимодействия.

Зависимость параметров  ${}^r J_{ij}$  от температуры описывают функцией

$${}^r J_{ij} = {}^r A_{ij} + {}^r B_{ij} T, \quad (1.12)$$

где  ${}^r A_{ij}$  и  ${}^r B_{ij}$  – постоянные коэффициенты для параметра взаимодействия  $r$ .

*Раствор внедрения.* При растворении углерода С в матрице железа Fe его атомы занимают часть свободных октаэдрических и тетраэдрических пустот, деформируя решетку Fe. Аналогичным образом размещаются в твердых растворах на основе Fe атомы азота N и других элементов с малым атомным радиусом. По этой причине рассматривают такой твердый раствор как состоящий из двух подрешеток (замещения и внедрения), элементы которых взаимодействуют между собой внутри одной подрешетки и между разными подрешетками. В качестве элемента внедрения в дальнейшем рассматривается только углерод.

Особенности такого описания следующие.

1. «Формульную» единицу твердого раствора записывают в виде  $(\text{Fe})_a(\text{C}, \text{va})_b$ , где  $\text{va}$  обозначает пустоту, не занятую атомом С, т.е. вакансию. Таким образом, в систему включается еще один компонент – вакансии, расположенные в подрешетке внедрения. В подрешетке замещения вакансий нет. Индексы  $a$  и  $b$  показывают соотношение числа узлов в подрешетках. Так, в ГЦК твердом растворе на один узел подрешетки замещения приходится одна пора, т.е. позиция в подрешетке внедрения; для такого раствора  $a = b = 1$ . Для ОЦК твердого раствора на один узел подрешетки замещения приходится три поры, поэтому  $a = 1$  и  $b = 3$ . Таким образом, компонентами раствора являются атомы введенных в него химических элементов и вакансии в подрешетке внедрения.

2. Для аппроксимации энергии Гиббса фазы атомные доли компонентов  $x_i$  заменяют на доли узлов  $y_i$ , занятых этими компонентами в

его подрешетке. Соотношение между этими величинами для случая размещения в подрешетке внедрения только атомов С следующее

$$y_i^{(1)} = \frac{x_i}{1 - x_C} = 1, \quad y_C^{(2)} = \frac{a}{b} \frac{x_C}{1 - x_C}, \quad y_{va}^{(2)} = 1 - y_C^{(2)}.$$

Надстрочными индексами (1) или (2) обозначены подрешетки замещения и внедрения соответственно.

3. Модель позволяет учесть вклад в энергию Гиббса магнитного упорядочения.

Подрешеточная модель для твердых растворов внедрения на основе железа на моль соединения  $(Fe, Si, Cr, \dots)_a(va, C, N, \dots)_b$  имеет вид:

$$G_m = \sum_j \sum_i y_i^1 y_j^2 \circ G_{i,j}^h + RT[a \sum_i y_i^1 \ln y_i^1 + b \sum_j y_j^2 \ln y_j^2] + {}^{ex} G_m + {}^{mg} G_m, \quad (1.13)$$

где  ${}^{ex} G_m = \prod_i [y_i^1 \sum_j y_j^2 J_{(Fe, Si, Cr, \dots):j}] + \prod_j [y_j^2 \sum_i y_i^1 J_{i:(va, C, N, \dots)}]$  – избыточная энергия Гиббса, описывающая взаимодействие между компонентами сплава.

Для пересчета значения энергии Гиббса на моль сплава она умножается на  $(1 - x_C)$ . Подробно вопрос о выражении значений термодинамических функций в расчете на моль сплава и моль соединения рассмотрен в [3].

Концентрационная зависимость параметра взаимодействия дается выражениями

$$J_{i,j:va} = \sum_{r=0}^r J_{i,j:va} (y_i^{(1)} - y_j^{(1)})^r, \quad J_{i:C,va} = \sum_{r=0}^r J_{i:C,va} (y_C^{(2)} - y_{va}^{(2)})^r.$$

Число  $r$  параметров взаимодействия для каждой пары компонентов выбирают на основе анализа экспериментальных данных. Температурную зависимость параметров  ${}^r J$  дает выражение (1.12).

*Графит и цементит.* При моделировании фазовых равновесий в системе Fe-C принимают, что графит является фазой, состоящей только из атомов С, и другие элементы в нем не растворяются [4]. Энергия Гиббса чистого графита зависит, таким образом, только от температуры:

$$\begin{aligned} {}^\circ G^g = & -17369 + 170,73T - 24,3T \ln T - 4,723 \cdot 10^{-4} T^2 + \\ & + 2562600 T^{-1} - 2,643 \cdot 10^8 T^{-2} + 1,2 \cdot 10^{10} T^{-3}. \end{aligned} \quad (1.14)$$

При описании энергии Гиббса цементита его представляют состоящим из двух подрешеток: металлической и углеродной. Первая из них полностью заполнена атомами металлов (Fe и легирующих элементов Cr, Mn, Ni и т.д.), а вторая – атомами С. Тогда формулу цементита записывают в виде  $(Me)_3(C)_1$ .

Энергия Гиббса цементита вычисляется по формуле (1.13) с учетом того, что  $y_C^{(2)}=1, y_{va}^{(2)}=0, a=3, b=1$ . Зависимость параметра  $G_{i,C}^{\tilde{n}}$  от температуры дает выражение вида (1.1). Значение энергии Гиббса рассчитывают таким образом на моль соединения. Для пересчета на моль сплава ее делят на 4 (на сумму стехиометрических коэффициентов).

В Приложении приведены данные для расчета энергии Гиббса двухкомпонентных систем Fe-C, Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Ni, Al-Si, Al-Cu.

## 1.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

### 1.2.1. Химический потенциал и условия равновесия в многокомпонентной гетерогенной системе

Функцией состояния системы при изобарно-изотермических условиях является энергия Гиббса  $G$ . Этот потенциал системы при постоянных температуре и давлении уменьшается при неравновесных процессах и остается постоянным при равновесных условиях. Во всех фазах равновесной гетерогенной системы температура и давление одинаковы, и химические потенциалы каждого компонента  $i$  во всех Ф-фазах равны:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\Phi)}. \quad (1.15)$$

На основании равенств (1.15) можно составлять независимые уравнения, так как химический потенциал одного и того же компонента в различных фазах описывается различными функциями концентраций и температуры. Поэтому при описании всех фазовых рав-

новесий в качестве независимых переменных принимают температуру и концентрацию элементов (кроме основы сплава) в рассматриваемых фазах.

Геометрически условие (1.15) для двухкомпонентной системы означает, что найдено положение общей касательной к кривым, описывающим энергии Гиббса фаз. Если при заданной температуре найдено положение такой касательной, то точки касания этой прямой к кривым энергий Гиббса определяют состав фаз, находящихся в равновесии.

В  $K$ -компонентной системе для нахождения решения системы уравнений (1.15) требуется отыскать положение гиперплоскости, которая касается поверхностей, описывающих энергии Гиббса фаз в  $K$ -мерном пространстве. Однако вопрос отыскания химического потенциала компонента в многокомпонентной системе не является тривиальным. При использовании сложных моделей для представления температурно-концентрационной зависимости энергии Гиббса (1.10) он может быть решен только численно.

Ниже вывод расчетных формул приведен полностью, так как он отсутствует в классических учебниках по физической химии, в которых системы с числом компонентов более трех не рассматриваются.

Вывод соотношения для расчета химических потенциалов компонентов в фазах многокомпонентной системы начинают с общего соотношения для энергии Гиббса  $G$  фазы:

$$G = \sum_{i=1}^K x_i \mu_i. \quad (1.16)$$

Определение полного дифференциала от  $G$ , согласно уравнению (1.16), дает

$$dG = \sum_{i=1}^K x_i d\mu_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dx_i. \quad (1.17)$$

Используя уравнение Гиббса–Дюгема, получают

$$\sum_{i=1}^K x_i d\mu_i = 0 \quad (1.18)$$

при постоянных  $T$  и  $p$ . Уравнение (1.17) с учетом (1.18) приобретает вид

$$dG = \sum_{i=1}^K \mu_i dx_i. \quad (1.19)$$

Для получения связи между  $\mu_i$  и  $G$  в выражении (1.19) выбирают  $x_2, x_3, \dots, x_K$  в качестве независимых переменных и переписывают (1.19) в виде

$$dG = \mu_1 dx_1 + \sum_{i=2}^K \mu_i dx_i. \quad (1.20)$$

Из закона сохранения массы вещества следует:

$$\sum_{i=1}^K x_i = 1; \quad (1.21)$$

откуда

$$x_1 = 1 - \sum_{i=2}^K x_i \quad (1.22)$$

и

$$dx_1 = - \sum_{i=2}^K dx_i. \quad (1.23)$$

Подстановка выражения (1.23) в формулу (1.20) дает

$$dG = -\mu_1 \sum_{i=2}^K dx_i + \sum_{i=2}^K \mu_i dx_i = \sum_{i=2}^K (\mu_i - \mu_1) dx_i. \quad (1.24)$$

Поскольку переменные  $x_i$  ( $i = 2, 3, \dots, K$ ) независимы друг от друга, из выражения (1.24) следует

$$\mu_i - \mu_1 = \frac{\partial G}{\partial x_i} \quad \text{или} \quad \mu_i = \mu_1 + \frac{\partial G}{\partial x_i} \quad (i = 2, 3, \dots, K). \quad (1.25)$$

Подстановка выражения (1.25) в (1.16) дает

$$\begin{aligned}
 G &= x_1 \mu_1 + \sum_{i=2}^K x_i \left( \mu_1 + \frac{\partial G}{\partial x_i} \right) = x_1 \mu_1 + \sum_{i=2}^K x_i \mu_1 + \sum_{i=2}^K x_i \frac{\partial G}{\partial x_i} = \\
 &= \left( x_1 + \sum_{i=2}^K x_i \right) \mu_1 + \sum_{i=2}^K x_i \frac{\partial G}{\partial x_i} = \mu_1 + \sum_{i=2}^K x_i \frac{\partial G}{\partial x_i},
 \end{aligned}$$

то есть

$$\mu_1 = G - \sum_{i=2}^K x_i \frac{\partial G}{\partial x_i}, \quad \mu_i = G - \sum_{i=2}^K x_i \frac{\partial G}{\partial x_i} + \frac{\partial G}{\partial x_i}. \quad (1.26)$$

При  $K = 2$  и  $3$  получаются известные соотношения [3].

Совместное использование модели субрегулярных растворов (1.10) с набором эмпирических параметров, выражений для расчета химического потенциала (1.26) и условий равновесия (1.15) позволяет от теоретических выкладок перейти к практическим расчетам состава фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре. Причем привлечение специальных программных средств термодинамического анализа (ThermoCalc, ChemSage, FactSage и др.) не является обязательным. В случае двухкомпонентной системы достаточно эффективно эту задачу можно решить с помощью электронных таблиц (MS Excel и др.) или математических пакетов (MathCAD и др.).

### 1.2.2. Равновесие двух фаз переменного состава

Расчет равновесия между фазами переменного состава в  $K$ -компонентной системе представлен ниже на примере вычисления температурно-концентрационных границ области сосуществования жидкости ( $l$ ) и аустенита ( $\gamma$ ) в четырехкомпонентной системе Fe-C-Si-Cr. Также более подробно рассмотрена структура выражений (1.10) и (1.13).

Для описания равновесия аустенита с жидкостью требуется знать покомпонентный состав сосуществующих фаз  $x_i^l$ ,  $x_i^\gamma$  и температуру их равновесия  $T$ , т.е. значения семи независимых переменных. Состав фаз по содержанию железа определяют на основании закона сохранения массы вещества (1.21). Функция (1.10), описывающая энергию Гиббса жидкости, приобретает для системы Fe-C-Si-Cr следующий вид:

$$\begin{aligned}
G^l = & x_{Fe}^\circ G_{Fe}^l + x_C^\circ G_C^l + x_{Si} G_{Si}^l + x_{Cr}^\circ G_{Cr}^l + \\
& + RT[x_{Fe} \ln x_{Fe} + x_C \ln x_C + x_{Si} \ln x_{Si} + x_{Cr} \ln x_{Cr}] + \\
& + x_{Fe} x_C J_{C,Fe} + x_{Fe} x_{Si} J_{Fe,Si} + x_{Fe} x_{Cr} J_{Cr,Fe} + x_{Si} x_C J_{C,Si} + (1.27) \\
& + x_{Cr} x_C J_{C,Cr} + x_{Si} x_{Cr} J_{Cr,Si} + x_{Fe} x_{Si} x_C J_{C,Fe,Si} + \\
& + x_{Fe} x_{Cr} x_C J_{C,Cr,Fe} + x_{Fe} x_{Si} x_{Cr} J_{Cr,Fe,Si} + x_C x_{Si} x_{Cr} J_{C,Cr,Si}.
\end{aligned}$$

Функция (1.13), описывающая энергию Гиббса аустенита  $G^\gamma$ , примет вид

$$\begin{aligned}
G^\gamma = & \left( y_{Fe}^{(1)} y_{va}^{(2)} G_{Fe:va}^\gamma + y_{Fe}^{(1)} y_C^{(2)} G_{Fe:C}^\gamma + y_{Si}^{(1)} y_{va}^{(2)} G_{Si:va}^\gamma + \right. \\
& + y_{Si}^{(1)} y_C^{(2)} G_{Si:C}^\gamma + y_{Cr}^{(1)} y_{va}^{(2)} G_{Cr:va}^\gamma + y_{Cr}^{(1)} y_C^{(2)} G_{Cr:C}^\gamma + \\
& + aRT \left[ y_{Fe}^{(1)} \ln y_{Fe}^{(1)} + y_{Si}^{(1)} \ln y_{Si}^{(1)} + y_{Cr}^{(1)} \ln y_{Cr}^{(1)} \right] + \\
& + bRT \left[ y_{va}^{(2)} \ln y_{va}^{(2)} + y_C^{(2)} \ln y_C^{(2)} \right] + y_{Fe}^{(1)} y_{va}^{(2)} y_C^{(2)} J_{Fe:C,va} + \\
& + y_{Fe}^{(1)} y_{Si}^{(1)} y_{va}^{(2)} J_{Fe,Si:va} + y_{Cr}^{(1)} y_{Fe}^{(1)} y_{va}^{(2)} J_{Cr,Fe:va} + \\
& + y_{Si}^{(1)} y_C^{(2)} y_{va}^{(2)} J_{Si:C,va} + y_{Cr}^{(1)} y_C^{(2)} y_{va}^{(2)} J_{Cr:C,va} + \\
& + y_{Cr}^{(1)} y_{Si}^{(1)} y_{va}^{(2)} J_{Cr,Si:va} + y_{Fe}^{(1)} y_{Si}^{(1)} y_C^{(2)} J_{Fe,Si:C} + \\
& + y_{Cr}^{(1)} y_{Fe}^{(1)} y_C^{(2)} J_{Cr,Fe:C} + y_{Cr}^{(1)} y_{Si}^{(1)} y_C^{(2)} J_{Cr,Si:C} + \\
& + y_{Cr}^{(1)} y_{Fe}^{(1)} y_{Si}^{(1)} y_{va}^{(2)} J_{Cr,Fe,Si:va} + y_{Cr}^{(1)} y_{Fe}^{(1)} y_{Si}^{(1)} y_C^{(2)} J_{Cr,Fe,Si:C} \Big) \times \\
& \times (1 - x_C).
\end{aligned} \tag{1.28}$$

При расчете энергии Гиббса аустенита вклад магнитного упорядочения не учитывают в силу его пренебрежимой малости. Для аустенита  $a = b = 1$ . Численные значения термодинамических параметров модели даны в литературе.

Расчет химических потенциалов основы – Fe и других компонентов в фазе  $\phi$  выполняют по формулам (1.25) и (1.26):

$$\mu_{Fe}^\phi = G^\phi - \sum_{i=2}^K x_i \frac{\partial G^\phi}{\partial x_i}, \quad \mu_i^\phi = \mu_{Fe}^\phi + \frac{\partial G^\phi}{\partial x_i} \quad (i = 2, 3, 4). \tag{1.29}$$

Из условий равновесия (1.15) для области  $l + \gamma$  получают систему уравнений

$$\begin{cases} \mu_{\text{Fe}}^{\gamma} = \mu_{\text{Fe}}^l; \\ \mu_{\text{C}}^{\gamma} = \mu_{\text{C}}^l; \\ \mu_{\text{Si}}^{\gamma} = \mu_{\text{Si}}^l; \\ \mu_{\text{Cr}}^{\gamma} = \mu_{\text{Cr}}^l. \end{cases} \quad (1.30)$$

Ее решение позволяет определить только четыре независимые переменные, а значение трех других может быть выбрано произвольно (из области допустимых значений переменных). Так, может быть задан состав жидкости ( $x_{\text{C}}^l$ ,  $x_{\text{Si}}^l$ ,  $x_{\text{Cr}}^l$ ), а равновесная температура и состав аустенита получены решением (1.30).

Система (1.30) является нелинейной и может быть решена только методами оптимизации. Их применение приводит к большим затратам машинного времени для расчета. Однако метод решения системы (1.30) можно выбрать любой.

Ниже для полноты изложения приведены разностные уравнения и алгоритм расчета для метода линеаризация невязок между правыми и левыми частями уравнений.

Систему (1.30) представляют в виде

$$\begin{cases} \mu_{\text{Fe}}^{\gamma} - \mu_{\text{Fe}}^l = F_1; \\ \mu_{\text{C}}^{\gamma} - \mu_{\text{C}}^l = F_2; \\ \mu_{\text{Si}}^{\gamma} - \mu_{\text{Si}}^l = F_3; \\ \mu_{\text{Cr}}^{\gamma} - \mu_{\text{Cr}}^l = F_4. \end{cases} \quad (1.31)$$

Полный дифференциал невязок  $F_r$  записывают через неизвестные переменные и систему (1.31) представляют в виде

$$\left\{ \frac{\partial F_r}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial F_r}{\partial x_{\text{C}}^{\gamma}} \Delta x_{\text{C}}^{\gamma} + \frac{\partial F_r}{\partial x_{\text{Si}}^{\gamma}} \Delta x_{\text{Si}}^{\gamma} + \frac{\partial F_r}{\partial x_{\text{Cr}}^{\gamma}} \Delta x_{\text{Cr}}^{\gamma} = \Delta F_r. \right. \quad (1.32)$$

При стремлении значений переменных к искомым функции  $F_r$  стремятся к нулю. При заданных составе жидкой фазы  $x_i^l$  ( $i = \text{C}, \text{Si}, \text{Cr}$ ) и приближенных значениях  $x_i^{\gamma(0)}$  и  $T^{(0)}$  решение системы (1.31) дает невязки  $\Delta T$  и  $\Delta x_i^{\gamma}$  для уточнения значений искомым величин на  $(k + 1)$ -м шаге расчета:

$$T^{(k+1)} = T^{(k)} - \Delta T, \quad x_i^{\gamma, (k+1)} = x_i^{\gamma, (k)} - \Delta x_i^{\gamma}. \quad (1.33)$$



Экспериментальным путем при проведении серии расчетов установлено, что при корректном задании начального приближения значений температуры и состава аустенита описанная процедура сходится и уточнение этих значений производится до достижения поправками  $\Delta T$  и  $\Delta x_i^y$  наперед заданных малых значений  $e_T$  и  $e_x$ . Однако вопрос выбора начальных приближений требует дополнительного исследования с привлечением необходимых математических процедур.

Для выбора оптимальных значений  $e_i$  ( $e_T = e_x$ ) проведена серия расчетов для разных значений  $e_i$  от  $10^{-1}$  до  $10^{-7}$ . Установлено, что в качестве оптимального значения  $e_i$  следует выбирать  $10^{-5}$ .

Решение системы линейных уравнений (1.32) на каждой итерации можно выполнить методом Гаусса с выбором ведущего элемента.

На рис. 1.1 представлен алгоритм расчета термодинамического равновесия жидкости и аустенита в системе Fe-C-Si-Cr. Алгоритм включает девять этапов. В блоках 2 и 3 производят ввод состава жидкого сплава, для которого будут определены температура ликвидуса и равновесная концентрация компонентов в аустените, начальные значения состава аустенита и температуры ликвидуса, необходимые для выполнения первого шага расчета, а также значения поправок, при достижении которых вычислительный процесс останавливается. Задание этих значений достаточно малыми дает возможность получить концентрации и температуры с требуемой степенью вычислительной точности.

Заданные концентрации и температура позволяют вычислять значения невязок в формуле (1.32) по известным химическим потенциалам (1.29), которые в свою очередь рассчитываются с использованием энергий Гиббса фаз (формулы (1.27) и (1.28)). Расчет производных по концентрации компонента  $i$  от энергий Гиббса  $G^\varphi$  фазы  $\varphi$  проводят по симметричной центральной схеме (для получения более точного значения производной)

$$\frac{\partial G^\varphi}{\partial x_i^\varphi} = \frac{G^\varphi(T, x_i^\varphi + h_x) - G^\varphi(T, x_i^\varphi - h_x)}{2 h_x}, \quad (1.34)$$



Рис. 1.1. Алгоритм расчета термодинамического равновесия жидкости и аустенита в системе Fe-C-Si-Cr

где  $h_x$  – малый шаг сетки по концентрации; чем меньше выбран этот шаг, тем точнее получается значение производной.

Вычисление производных от рассчитанных невязок  $F_r$  по методу, аналогичному (1.34), и формирование матрицы системы линейных уравнений (1.32) проводят в блоке 4 алгоритма.

В следующем блоке алгоритма реализуется метод Гаусса с выбором ведущего элемента для определения неизвестных поправок в уравнении (1.32). Решения системы, полученные на этом этапе, сравнивают в блоке 6 алгоритма со значением требуемой погрешности расчета температуры  $e_T$  и концентрации  $e_x$ .

Если необходимая точность расчета не достигнута, то производят корректировку значения температуры и концентрации в соответствии с (1.33) и выполнение блоков 4 – 6 повторяют.

При достижении необходимой точности вычисления результата, т.е. при выполнении условия блока 6, в блоке 8 результаты расчета выводят на печать.

### 1.2.3. Равновесие фаз переменного и постоянного состава

*Равновесие с участием графита.* Расчет равновесия фазы постоянного состава с фазой переменного состава в  $K$ -компонентной системе выполнен на примере определения температурно-концентрационных границ области сосуществования жидкости ( $l$ ) и графита ( $g$ ) в четырехкомпонентной системе Fe-C-Si-Cr.

Для описания равновесия графита с жидкостью требуется знать состав жидкости по всем компонентам  $x_i^l$  и равновесную температуру  $T$ , т.е. значения четырех независимых переменных. Состав графита, как фазы постоянного состава, известен:

$$x_C^g = 1, \quad x_i^g = 0, \quad (i = \text{Si, Cr})$$

и, следовательно, дополнительного определения не требует.

Состав фаз по железу определяют на основании закона сохранения массы вещества (1.21). Функция, описывающая энергию Гиббса

жидкости для системы Fe-C-Si-Cr, имеет вид (1.27). Энергия Гиббса чистого графита задается температурным рядом (1.14).

Геометрический смысл условия химического равновесия между жидкостью и графитом для системы Fe-C показан на рис. 1.2: требуется отыскать такое положение касательной (плоскости) к кривой (поверхности), задающей энергию Гиббса жидкости, при котором она (след поверхности) проходит через точку, определяющую значение энергии Гиббса графита (в скобках указаны названия геометрических образов для  $K$ -компонентной системы).

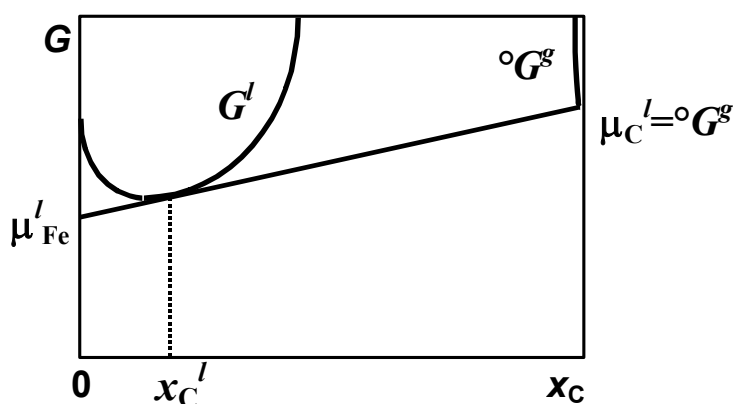


Рис. 1.2. Геометрическая интерпретация условия химического равновесия между жидкостью и графитом в системе Fe-C

Поскольку все компоненты сплава не растворяются в графите, то его энергия Гиббса при их добавлении в раствор не изменяется, поэтому для любой системы условие равновесия жидкости и графита имеет вид

$$\mu_C^l = G^g. \quad (1.35)$$

Расчет химического потенциала углерода выполняют по формуле (1.29).

Для расчета фазовых границ области сосуществования графита с жидкостью требуется решить уравнение (1.35), причем для описания такого фазового равновесия в системе Fe-C-Si-Cr необходимы значения четырех независимых переменных. Значение одной из них определяет уравнение (1.35) при заданных трех других. Например, при задании со-

става жидкости определяется равновесная температура ликвидуса.

Решение уравнения (1.35) получают любым известным методом.

*Равновесие фаз с цементитом.* Отдельное рассмотрение таких равновесий вызвано тем, что цементит в системе Fe-C имеет относительно сложный химический состав  $\text{Fe}_3\text{C}$ , а это требует особой записи условия равновесия других фаз с цементитом. Более того, при усложнении состава многокомпонентной системы растворение некоторых химических элементов в цементите приводит к необходимости рассматривать его как фазу постоянного состава по углероду и переменного по растворенным в нем другим компонентам.

Из простейших геометрических соображений получим условие равновесия фазы переменного состава  $\varphi$  с цементитом в бинарной системе Fe-C. Оно означает, что касательная к кривой, описывающей энергию Гиббса фазы  $\varphi$ , должна проходить через точку, отвечающую энергии Гиббса цементита при составе  $x_C = 0,25$ . Графически это условие представлено на рис. 1.3. Энергия Гиббса цементита должна быть определена в расчете на моль сплава.

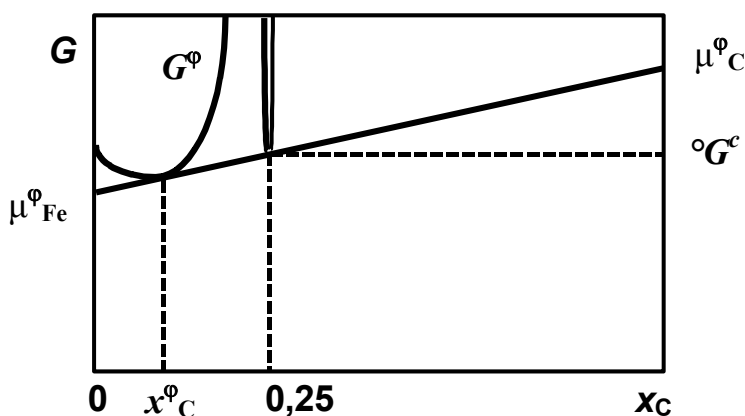


Рис. 1.3. Геометрическая интерпретация условия химического равновесия между фазой переменного состава  $\varphi$  и цементитом в системе Fe-C

Уравнение касательной прямой к кривой, описывающей энергию Гиббса фазы  $\varphi$ , находим в виде

$$G = k_1 x_C + b_1. \quad (1.36)$$

Значение коэффициента  $k_1$  определяется значением производной

$$k_1 = \left( \frac{\partial G^\varphi}{\partial x_C} \right)_{x_C^\varphi}, \quad (1.37)$$

а параметра  $b_1$  – длиной отрезка, отсекаемого касательной на оси  $G$ , т.е.

$$b_1 = (\mu_{Fe}^\varphi)_{x_C^\varphi}. \quad (1.38)$$

При подстановке (1.37) и (1.38) в (1.36) получено

$$G = \left( \frac{\partial G^\varphi}{\partial x_C} \right)_{x_C^\varphi} x_C + (\mu_{Fe}^\varphi)_{x_C^\varphi}. \quad (1.39)$$

Далее используют условие прохождения касательной, описываемой уравнением (1.39), через точку  $(0,25; {}^\circ G^c)$ :

$${}^\circ G^{\tilde{n}} = \left( \frac{\partial G^\varphi}{\partial x_C} \right)_{x_C^\varphi} \frac{1}{4} + (\mu_{Fe}^\varphi)_{x_C^\varphi} \quad \text{или} \quad 4 {}^\circ G^{\tilde{n}} = \left( \frac{\partial G^\varphi}{\partial x_C} \right)_{x_C^\varphi} + (\mu_{Fe}^\varphi)_{x_C^\varphi} + 3(\mu_{Fe}^\varphi)_{x_C^\varphi}.$$

Первые два слагаемых правой части этого выражения представляют собой значение химического потенциала углерода в фазе  $\varphi$ , вычисленное в точке  $x_C^\varphi$ , тогда

$$4 {}^\circ G^{\tilde{n}} = (\mu_C^\varphi)_{x_C^\varphi} + 3(\mu_{Fe}^\varphi)_{x_C^\varphi}.$$

Таким образом, условие равновесия между фазой  $\varphi$  переменного состава и цементитом бинарной системы Fe-C выглядит следующим образом:

$$4 {}^\circ G^{\tilde{n}} = 3\mu_{Fe}^\varphi + \mu_C^\varphi. \quad (1.40)$$

В системе Fe-C цементит рассматривается как фаза постоянного состава. Такое же условие равновесия используют при рассмотрении равновесия фаз в системе, где другие компоненты (Si, Cu, P и др.) не растворяются в цементите, т.е. он остается стехиометрическим соединением.

Описание равновесия фазы  $\varphi$  с цементитом стехиометрического состава в  $K$ -компонентной системе требует знания  $n$  независимых переменных (покомпонентный состав фазы  $\varphi$  и равновесная температу-

ра). Состав цементита известен:

$$x_{\text{C}}^c = 0,25, x_{\text{Fe}}^c = 0,75.$$

Задание состава фазы  $\varphi$  позволяет определить равновесную температуру. Решение уравнения (1.40) производят любым известным методом.

Более сложен расчет фазовых равновесий с участием цементита, в котором часть атомов Fe замещена атомами другого элемента, например, Cr:  $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ . Цементит формально рассматривают как фазу, состоящую из смеси карбидов: реального  $\text{Fe}_3\text{C}$  и гипотетического  $\text{Cr}_3\text{C}$ . В реальной системе Cr-C образуются карбиды  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , а  $\text{Cr}_3\text{C}$  не существует [5]. По аналогии с термодинамическим описанием систем на базе чистых элементов описывают свойства сложного цементита на базе компонентов  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Cr}_3\text{C}$ , используя понятие химического потенциала  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Cr}_3\text{C}$  в цементите [6]. Графически это представлено на рис. 1.4.

Тогда химические потенциалы  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Cr}_3\text{C}$  в цементите определяют по формулам, аналогичным (1.29):

$$\mu_{\text{Fe}_3\text{C}}^c = G^c - y_{\text{Cr}_3\text{C}} \frac{\partial G^c}{\partial y_{\text{Cr}_3\text{C}}}, \quad \mu_{\text{Cr}_3\text{C}}^c = \mu_{\text{Fe}_3\text{C}}^c + \frac{\partial G^c}{\partial y_{\text{Cr}_3\text{C}}},$$

где  $y_{\text{Cr}_3\text{C}} \equiv y_{\text{Cr}}^{(1)}$  – мольная доля  $\text{Cr}_3\text{C}$  в цементите или Cr в металлической подрешетке цементита. Энергия Гиббса цементита должна быть выражена в расчете на моль сплава.

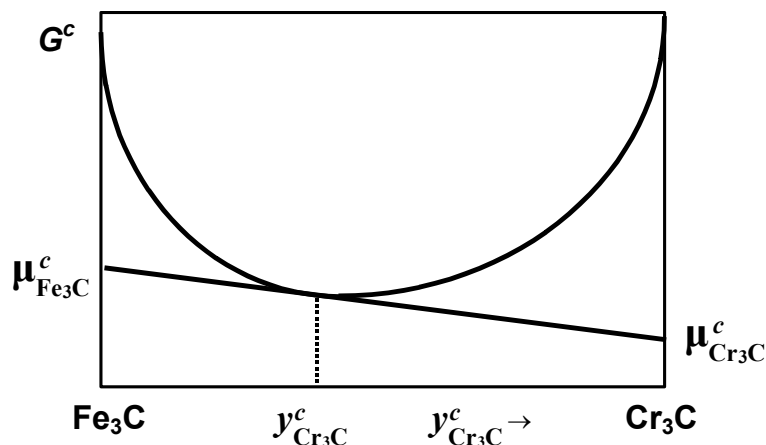


Рис. 1.4. Графическое представление энергии Гиббса цементита  $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$  в псевдобинарном сечении диаграммы Fe-C-Cr по линии  $\text{Fe}_3\text{C} - \text{Cr}_3\text{C}$

Геометрическим условием равновесия легированного цементита с фазой переменного состава  $\varphi$  является нахождение касательной к кривой энергии Гиббса цементита в плоскости, касательной к поверхности, описывающей энергию Гиббса фазы  $\varphi$ . Алгебраически это означает, что при равновесии фазы  $\varphi$  со сложным цементитом выполняются следующие условия:

$$\begin{cases} 4 \mu_{\text{Fe}_3\text{C}}^{\tilde{n}} = 3 \mu_{\text{Fe}}^{\varphi} + \mu_{\text{C}}^{\varphi}, \\ 4 \mu_{\text{Cr}_3\text{C}}^{\tilde{n}} = 3 \mu_{\text{Cr}}^{\varphi} + \mu_{\text{C}}^{\varphi}. \end{cases} \quad (1.41)$$

Для описания равновесия фазы  $\varphi$  с цементитом переменного состава требуются значения четырех независимых переменных (в трехкомпонентной системе, например, Fe-C-Cr): состав фазы  $\varphi$  по C и Cr, состав цементита по Cr ( $x_{\text{Cr}}^{\text{c}} = 0,75y_{\text{Cr}}^{\text{c}}$ ,  $x_{\text{C}}^{\text{c}} = 0,25$ ) и температура. Для их определения имеются два уравнения, следовательно, две другие переменные можно задавать произвольно в области их допустимых значений. Так, задавая состав фазы  $\varphi$ , определяют состав цементита по Cr и равновесную температуру, при которой фазы такого состава находятся в равновесии. Решение системы (1.41) можно выполнить методом, описанным в разделе 1.2.2.

Возможна другая запись условия равновесия (1.41) фазы переменного состава с цементитом при применении понятия «химический потенциал соединения»:

$$\begin{cases} \mu_{\text{Fe}_3\text{C}}^{\tilde{n}} = \mu_{\text{Fe}_3\text{C}}^{\varphi}, \\ \mu_{\text{Cr}_3\text{C}}^{\tilde{n}} = \mu_{\text{Cr}_3\text{C}}^{\varphi}. \end{cases} \quad (1.42)$$

#### 1.2.4. Многофазные равновесия в многокомпонентной системе

*Двухкомпонентные системы.* В бинарной системе Fe-C экспериментально обнаружены следующие неинвариантные превращения с участием трех фаз: 1) перитектическое:  $l + \delta \rightleftharpoons \gamma$ ; 2) эвтектическое:  $l \rightleftharpoons \gamma + g$  или  $l \rightleftharpoons \gamma + c$ ; 3) эвтектоидное:  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + g$  или  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + c$ .

Расчет равновесия между тремя фазами переменного состава в



двухкомпонентной системе Fe-C представлен на примере вычисления температуры и концентраций фаз, находящихся в равновесии при перитектическом превращении. Число степеней свободы  $C$  такой реакции, вычисленное по правилу фаз Гиббса при условии постоянства давления

$$C = K - \Phi + 1, \quad (1.43)$$

где  $\Phi$  – число фаз в системе, равно нулю. Следовательно, для расчета такого фазового равновесия не требуется задание состава какой-либо из сосуществующих фаз  $x_C^l$ ,  $x_C^\gamma$ ,  $x_C^\alpha$  или равновесной температуры  $T$ . Функция, описывающая энергию Гиббса жидкости для системы Fe-C, представляется формулой (1.10), для аустенита и феррита – (1.13).

Условия равновесия (1.15) для перитектической реакции имеют вид

$$\begin{cases} \mu_{\text{Fe}}^\alpha = \mu_{\text{Fe}}^l, \\ \mu_{\text{Fe}}^\gamma = \mu_{\text{Fe}}^l, \\ \mu_{\text{C}}^\alpha = \mu_{\text{C}}^l, \\ \mu_{\text{C}}^\gamma = \mu_{\text{C}}^l. \end{cases} \quad (1.44)$$

Решение этой системы уравнений позволяет определить значения всех четырех независимых переменных. Для решения системы (1.44) можно использовать метод, описанный в разделе 1.2.2.

*Трехкомпонентные системы.* В трехкомпонентных системах трехфазные равновесия являются моновариантными, так как число степеней свободы  $C = 3 - 3 + 1 = 1$ . Следовательно, для их расчета требуется задание значения одной независимой переменной. Например, задав значение концентрации кремния в жидкости  $x_{\text{Si}}^l$ , рассчитывают другие независимые переменные (состав жидкости  $x_C^l$  и аустенита  $x_i^\gamma$  и температуру  $T$ ), описывающие трехфазную стабильную эвтектику в системе Fe-C-Si, используя соответствующие условия равновесия

$$\begin{cases} \mu_{\text{Fe}}^\gamma = \mu_{\text{Fe}}^l, \\ \mu_{\text{C}}^\gamma = \mu_{\text{C}}^l, \\ \mu_{\text{Si}}^\gamma = \mu_{\text{Si}}^l, \\ \mu_{\text{C}}^l = {}^\circ G^g. \end{cases} \quad (1.45)$$

Систему уравнений (1.45) можно решить методом, описанным в разделе 1.2.2.

Подходы, описанные выше, предполагают в ряде случаев задание состава фазы (полного или по некоторым компонентам). При моделировании затвердевания сплавов с числом компонентов более трех это приводит к неразрешимым трудностям, т.к. для его реализации необходимо получать составы равновесных фаз по температуре и составу сплава. Поэтому названные подходы обеспечивают моделирование поведения только двух- и трехкомпонентных сплавов.

Рассмотрим подробно особенности расчета равновесий с разным числом степеней свободы в многокомпонентной системе.

*Нонвариантные равновесия.* Число степеней свободы для такого равновесия в соответствии с (1.43)  $C = K - \Phi + 1 = 0$ . Таким образом, нонвариантные равновесия реализуются в случае, когда число фаз на единицу превышает число компонентов системы. Следовательно, к таким равновесиям относятся трехфазные равновесия в двухкомпонентной системе, четырехфазные равновесия в трехкомпонентной системе и т.д. Составы всех фаз и температура определяются из условий химического равновесия (1.15), а количества фаз можно рассчитать, решив систему уравнений, состоящих из условий сохранения массы каждого элемента, введенного в сплав:

$$x_i^o = \sum_{\varphi=1}^{\hat{O}} f^{\varphi} x_i^{\varphi}, \quad (i = 2 \dots K) \quad (1.46)$$

где  $x_i^o$  – состав сплава по компоненту  $i$ .

*Моновариантные равновесия.* Число степеней свободы для такого равновесия в соответствии с (1.43)  $C = K - \Phi + 1 = 1$ . Таким образом, моновариантные равновесия реализуются в случае, когда число фаз равно числу компонентов системы. Следовательно, к таким равновесиям относятся двухфазные равновесия в двухкомпонентной системе, трехфазные равновесия в трехкомпонентной системе и т.д. Составы всех фаз определяют из условий химического равновесия (1.15)

при задании только равновесной температуры. Количества фаз рассчитывают по (1.46).

*Поливариантные равновесия.* Число степеней свободы для таких равновесий в соответствии с (1.43) превышает 1. Таким образом, поливариантные равновесия реализуются в случае, когда число фаз меньше числа компонентов системы. Такие равновесия отсутствуют в двухкомпонентной системе. К поливариантным относятся двухфазные равновесия в трехкомпонентной системе, двух- и трехфазные равновесия в четырехкомпонентной системе и т.д. Для определения состава равновесных фаз при заданной температуре с использованием исходного состава сплава необходимо одновременное применение условий химического равновесия (1.15) и закона сохранения массы компонентов в соответствии с (1.46):

$$\begin{cases} \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^{\hat{O}}, & i = 1 \dots K, \\ x_j^\circ = \sum_{\varphi=1}^{\hat{O}} f^\varphi x_j^\varphi, & j = 2 \dots K. \end{cases} \quad (1.47)$$

Рассмотрим в качестве примера двухфазное равновесие в трехкомпонентной системе. Система (1.47) будет иметь вид:

$$\begin{cases} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta, \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta, \\ \mu_3^\alpha = \mu_3^\beta, \\ x_2^\circ = f^\alpha x_2^\alpha + f^\beta x_2^\beta, \\ x_3^\circ = f^\alpha x_3^\alpha + f^\beta x_3^\beta, \\ f^\alpha + f^\beta = 1. \end{cases} \quad (1.48)$$

Система (1.48) включает шесть переменных при заданных  $T, x_2^\circ, x_3^\circ$ :  $x_2^\alpha, x_2^\beta, x_3^\alpha, x_3^\beta, f^\alpha, f^\beta$ , значения которых вычисляют, решая шесть уравнений системы.

Геометрически первые три уравнения системы (1.48) задают положение коноды в двухфазной области, а вторые три обеспечивают условие

прохождения коноды через точку  $(x_2^{\circ}, x_3^{\circ})$ , отвечающую составу сплава (рис. 1.5).

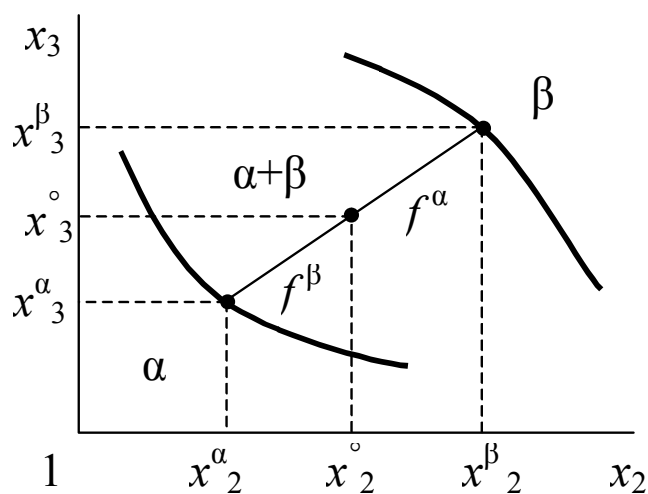


Рис. 1.5. Двухфазное равновесие в трехкомпонентной системе

Решение системы уравнений (1.48) возможно методом, описанным в разделе 1.2.2.

Таким образом, описанная методика расчета температурно-концентрационных условий может быть реализована для всех видов равновесий (нон-, моно- и поливариантных), встречающихся в многокомпонентных системах.

Необходимо также отметить, что система (1.48) задает условия многофазного равновесия для многокомпонентной системы в самом общем виде.

## 2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ

### 2.1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

#### 2.1.1. Диаграмма состояния Fe-C

Расчет диаграмм состояния преследует несколько целей. Диаграмма состояния сплава – основа для синтеза сплавов. Расчетные методы позволяют предсказать неизвестные диаграммы состояния.

Основой сталей и чугунов являются сплавы системы Fe-C, поэтому получение диаграммы этой системы с достаточной точностью имеет важное значение. Стабильная (железо-графит) и метастабильная (железо-цементит) диаграммы состояния системы Fe-C рассчитаны на основе параметров модели субрегулярного раствора.

На обсуждаемых диаграммах состояния экспериментально выявлены области существования следующих фаз: жидкости ( $l$ ), аустенита – твердого раствора углерода в ГЦК железе ( $\gamma$ ), феррита – твердого раствора углерода в ОЦК железе – низкотемпературного ( $\alpha$ ) и высокотемпературного ( $\delta$ ), графита ( $g$ ) на диаграмме стабильных равновесий и цементита ( $c$ ) на диаграмме метастабильных равновесий. Отыскание набора фаз, стабильных (метастабильных) на данном температурно-концентрационном интервале, производят из условия обеспечения минимума энергии Гиббса системы.

При расчете равновесий  $l + \delta$ ,  $l + \gamma$ ,  $\alpha + \gamma$ ,  $\delta + \gamma$  фаз переменного состава задают состав одной из фаз по углероду, в результате расчета получают состав второй фазы и равновесную температуру. Расчет равновесий  $l + g$ ,  $l + c$ ,  $\gamma + g$ ,  $\gamma + c$ ,  $\alpha + g$ ,  $\alpha + c$  фаз переменного и постоянного состава начинают с задания концентрации углерода в фазе переменного состава ( $l$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ), в результате расчета получают температуру их равновесного сосуществования. Определение температурно-концентрационных координат точек неинвариантных превращений (перитектического  $l + \delta \rightleftharpoons \gamma$ , эв-

тектических  $l \rightleftharpoons \gamma + g$ ,  $l \rightleftharpoons \gamma + c$ , эвтектоидных  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + g$ ,  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + c$ ) производят, задавая начальные приближения составов фаз и равновесной температуры. В результате расчета получают точные значения концентрации  $C$  и равновесную температуру.

На рис. 2.1 показаны в одной системе координат стабильная и метастабильная диаграммы Fe-C. Такое представление упрощает анализ сплавов, в которых одновременно присутствуют обе высокоуглеродистые фазы. В табл. 2.1 представлены расчетные координаты точек диаграмм в сопоставлении с наиболее достоверными литературными данными.

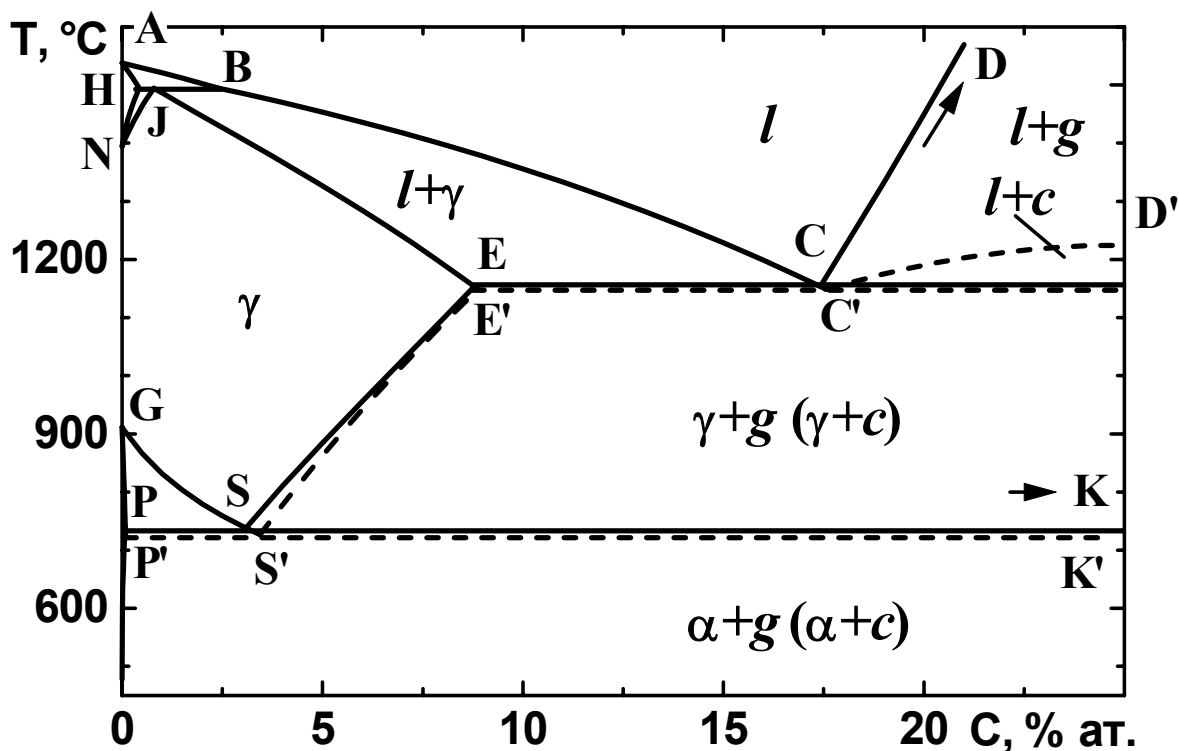


Рис. 2.1. Расчетные стабильная (сплошные линии) и метастабильная (штриховые линии) диаграммы состояния Fe-C

Анализ табл. 2.1 показывает, что использованные термодинамические параметры системы Fe-C, а также разработанные алгоритмы и их программная реализация позволяют достоверно качественно (по конфигурации и размеру фазовых областей) и точно количественно (с погрешностью определения концентрационных координат точек менее

0,05 % ат. и температурных координат – до 5 К) описать диаграмму состояния сплавов этой системы.

Таблица 2.1

Расчетные и экспериментально определенные координаты критических точек диаграммы Fe-C

Точки (рис. 2.1)	Эксперимент		Расчет		Точки (рис. 2.1)	Эксперимент		Расчет	
	T, °C	C, % ат.	T, °C	C, % ат.		T, °C	C, %ат.	T, °C	C, %ат.
<i>A</i>	1539	0,00	1538	0,00	<i>H</i>	1499	0,46	1495	0,43
<i>B</i>	1499	2,42	1495	2,41	<i>N</i>	1400	0,00	1395	0,00
<i>J</i>	1499	0,74	1495	0,79	<i>G</i>	910	0,00	912	0,00
Стабильная система									
<i>C</i>	1153	17,08	1154	17,41	<i>S</i>	738	3,14	738	3,09
<i>E</i>	1153	9,13	1154	8,78	<i>K</i>	738	~ 100	738	100
<i>P</i>	738	0,14	738	0,08					
Метастабильная система									
<i>C'</i>	1147	17,29	1149	17,56	<i>P'</i>	727	0,15	727	0,09
<i>D'</i>	1225	25,00	1225	25,00	<i>S'</i>	727	3,62	727	3,44
<i>E'</i>	1147	9,26	1149	8,88	<i>K'</i>	727	~ 25,00	727	25,00

### 2.1.2. Диаграмма состояния Fe-Si

Кремний относится к компонентам чугуна, оказывающим большое влияние на его строение и свойства. Поэтому требуется точный количественный учет поведения этого компонента в термодинамической модели сплавов Fe-C- $X_i$ <sup>1</sup>.

Проверка корректности используемых термодинамических констант для системы Fe-Si была произведена путем построения диаграммы состояния этой системы (рис. 2.2). Сопоставление координат характерных точек диаграммы, полученных расчетным путем, с экспериментальными данными, приведенными в литературе, представлено в табл. 2.2.

<sup>1</sup> Здесь и далее на фрагментах расчетных диаграмм состояния присутствуют только фазы, непосредственно выделяющиеся из расплава или существующие в области температур, близких к ликвидусу сплавов.

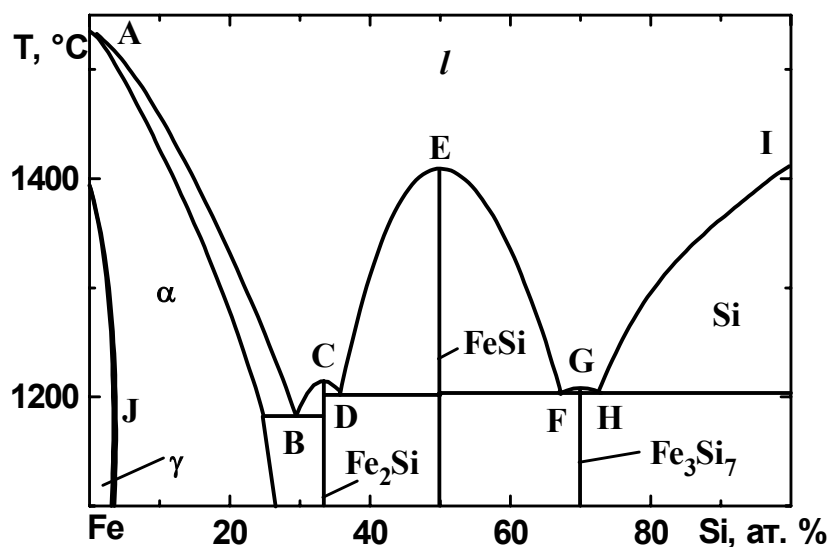


Рис. 2.2. Расчетная диаграмма состояния системы Fe-Si

Таблица 2.2

Расчетные и экспериментально определенные координаты  
характерных точек диаграммы Fe-Si

Точки (рис. 2.2)	Эксперимент		Расчет	
	T, °C	Si, % ат.	T, °C	Si, % ат.
A	1538	0,00	1538	0,00
B	1200	29,8	1182	29,5
C	1212	33,3	1214	33,3
D	1203	34	1202	35,7
E	1410	50,0	1409	50,0
F	1212	67,0	1203	67,2
G	1220	69-72,5	1208	70,0
H	1207	73,5	1205	72,5
I	1414	100,00	1411	100,0
J	–	3,8	1170	3,8

На диаграмме (рис. 2.2) в рассматриваемом интервале температур и концентраций присутствуют фазы переменного состава: жидкость (*l*), ОЦК твердый раствор Si в Fe ( $\alpha$ ), ГЦК твердый раствор Si в Fe ( $\gamma$ ), а также фазы постоянного состава: чистый кремний (Si) и соединения Fe<sub>2</sub>Si, FeSi, Fe<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>, плавящиеся конгруэнтно. При моделировании принимали, что соединения имеют постоянный состав, т.к. они имеют достаточно узкие области гомогенности.



Анализ табл. 2.2 показывает, что расчетная диаграмма воспроизводит экспериментальную с достаточной степенью точности (погрешности определения температуры и концентрации не превосходят 1,5 %). Наибольшая ошибка в расчете температурной координаты возникает для точки *B*. Это является следствием того, что имеющее место химическое упорядочение в ОЦК твердом растворе Fe-Si не принималось во внимание. Такое допущение вполне возможно при исследовании поведения чугунов.

### 2.1.3. Диаграмма состояния Fe-Cr

Наиболее часто применяемым легирующим элементом для получения чугуна с отбеленной или половинчатой структурой, а также сталей с особыми свойствами, является хром. Поэтому его включение в термодинамическую модель железо-углеродистых сплавов также необходимо. Эмпирические параметры модели субрегулярного раствора представлены в литературе. Корректность принятых констант проверена путем построения диаграммы состояния системы Fe-Cr.

В области температур 820...1870 °С на диаграмме состояния Fe-Cr присутствуют жидкий (*l*), ГЦК ( $\gamma$ ) и ОЦК ( $\alpha$ ) твердые растворы Fe и Cr (рис. 2.3).

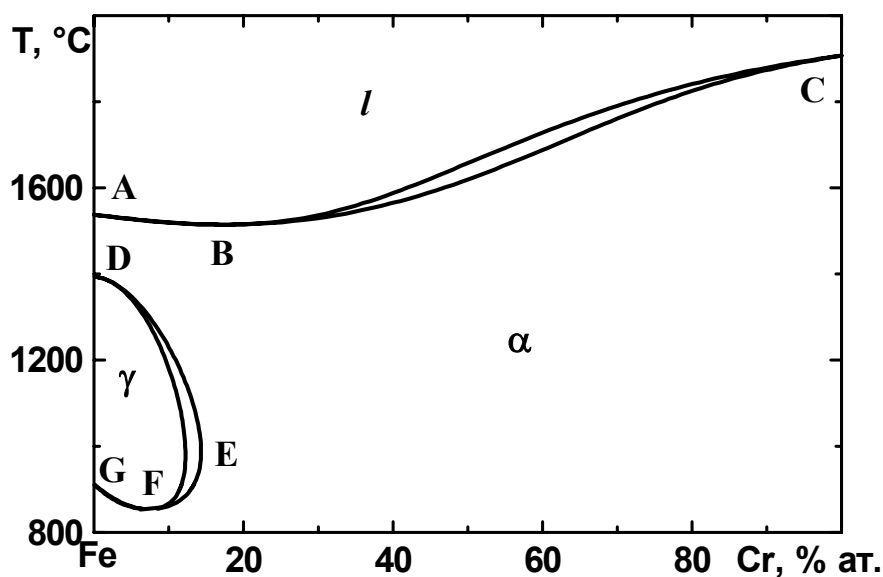


Рис. 2.3. Расчетная диаграмма Fe-Cr

Диаграмма состояния имеет следующие особенности. В системе наблюдается неограниченная растворимость компонентов в жидком и твердом состоянии,  $\alpha$ -твердый раствор существует во всем концентрационном и широком температурном (1515...1907 °С) интервалах. Характерной особенностью линии ликвидуса является наличие на ней минимума при относительно малом содержании Cr в ОЦК твердом растворе и жидкости. Область существования  $\gamma$ -твердого раствора полностью изолирована областью ОЦК твердого раствора с узкой областью их сосуществования.

Для проверки корректности результатов расчета в табл. 2.3 дано сравнение значений температуры и концентрации в характерных точках диаграммы.

Таблица 2.3

Расчетные и экспериментально определенные координаты характерных точек диаграммы Fe-Cr

Точки (рис. 2.3)	Эксперимент		Расчет	
	$T, ^\circ\text{C}$	Cr, % ат.	$T, ^\circ\text{C}$	Cr, % ат.
<i>A</i>	1539	0,0	1538	0,0
<i>B</i>	1507 (min)	23 (11-31,5)	1515	17,0
<i>C</i>	1830 1890 1907	100,0	1907	100,0
<i>D</i>	1390	0,0	1394	0,0
<i>E</i>	~ 1000	12,5 (18) (max)	990	14,3
<i>F</i>	850 (min)	7-8	853	7,4
<i>G</i>	910	0,0	910	0,0

Сопоставление экспериментальных результатов, полученных разными авторами, с результатами расчетов на базе сформированной термодинамической модели показывает, что полученные расчетные значения согласуются с экспериментальными исследованиями и могут рас-

сматриваться как уточнение некоторых приведенных экспериментальных данных, которые дают широкие интервалы для характерных точек диаграммы состояния. Например, мнения большого числа авторов относительно положения минимума на линии ликвидуса сплавов Fe-Cr расходятся и дают большой интервал значений (11...31,5 % ат.). Расчеты приводят к значению 17 % ат. Cr.

Положительные результаты проверки термодинамических параметров для систем Fe- $X_i$  дают возможность на их основе строить модели многокомпонентных сплавов Fe-C- $X_i$ .

## **2.2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ**

### **2.2.1. Диаграмма состояния Al-Si**

Основой силуминов являются сплавы системы Al-Si, поэтому получение диаграммы этой системы с достаточной точностью имеет важное значение.

Диаграмма состояния Al-Si (рис. 2.4) относится к эвтектическому типу – в равновесии находятся твердый ГЦК раствор кремния в алюминии и кремний (Si). Отыскание набора фаз производили из условия обеспечения минимума энергии Гиббса системы. В табл. 2.4 представлены расчетные координаты точек диаграммы в сопоставлении с наиболее достоверными литературными данными [7]. Анализ табл. 2.4 показывает, что использованные термодинамические параметры системы Al-Si, а также алгоритмы и программные средства вычислительной термодинамики позволяют достоверно качественно (по конфигурации и размеру фазовых областей) и точно количественно (с погрешностью определения концентрационных координат точек менее 0,05 % ат. и температурных координат – до 5 К) описать диаграмму состояния сплавов этой системы.

### **2.2.2. Диаграмма состояния Al-Cu**

Медь вводят в термически упрочняемые алюминиевые сплавы главным образом в пределах до 33% ат., поэтому диаграмма состоя-

ния была рассчитана именно в этих концентрационных интервалах (рис. 2.5), где отмечены области существования следующих фаз: жидкости (Ж), твердого раствора меди в ГЦК алюминии (ГЦК) и  $\theta$  фаза, именуемая фазой  $\text{CuAl}_2$ , кристаллизуется непосредственно из расплава при 32,85% ат. Cu и 595,78°C (по данным [7] соответствующая экспериментальная точка равна 32,82 % ат. и 591 °C). Она имеет ограниченный интервал существования 31,75...32,85 % ат. Cu, который не достигает стехиометрического содержания меди 33,44 % ат.

Со стороны алюминия образуется эвтектика  $\text{Ж} \rightarrow \text{ГЦК} + \text{CuAl}_2$  при 547,72 °C и 17,48 % ат. Cu (экспериментальная диаграмма дает нам соответственно 547°C и 17,43 % ат. Cu) (табл. 2.4). Медь имеет ограниченную растворимость в ГЦК твердом растворе алюминия, которая имеет максимум 2,54 % ат. (экспериментально определенная точка 2,50% [7]) при эвтектической температуре и уменьшается с понижением температуры.

Таким образом, анализ экспериментальной и расчетной диаграмм состояния (критические точки и конфигурация областей) позволяют судить о том, что приведенная диаграмма состояния построена с достаточной степенью достоверности и термодинамические параметры этой системы могут быть использованы для изучения более сложных диаграмм.

Таблица 2.4

Температура и составы фаз в точках  
нонвариантных превращений

Система, реакция		T, °C	Состав фаз, % ат.		
			1	2	3
Al-Si Ж $\rightleftharpoons$ ГЦК+Si	p	579	12,14	1,70	100,0
	[7]	577	12,07	1,59	99,48
Al-Cu Ж $\rightleftharpoons$ ГЦК+Al <sub>2</sub> Cu	p	548	17,48	2,54	31,76
	[7]	547	17,43	2,50	31,94

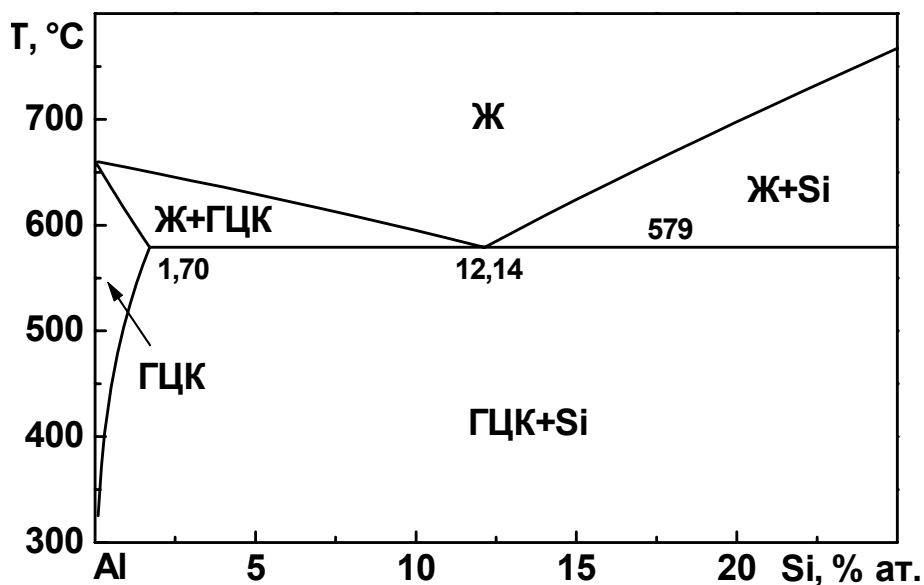


Рис. 2.4. Фрагмент расчетной диаграммы состояния Al-Si

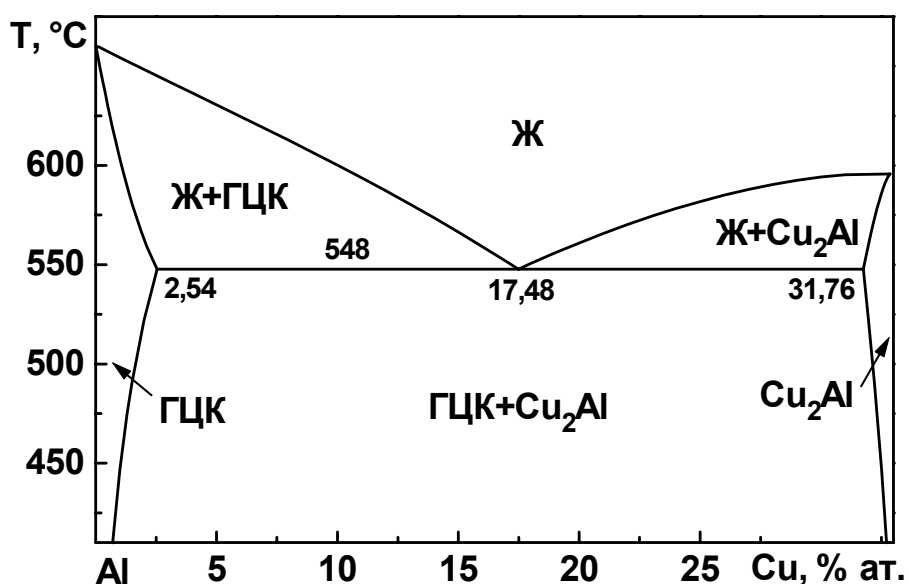


Рис. 2.5. Фрагмент расчетной диаграммы состояния Al-Cu

### 2.3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ

Расчет двойных и тройных фазовых диаграмм производится для проверки корректности применяемых термодинамических констант (разд. 1), оценки точности описания с их помощью геометрии диаграмм состояния и получения исходных данных для изучения термодинамики (разд. 3) и кинетики (разд. 5) кристаллизации сплавов.

### 2.3.1. Разрезы диаграмм состояния сплавов Fe-C-X<sub>i</sub>

Определение состава и количества фаз, находящихся в равновесии при определенной температуре, возможно только с помощью изотермического разреза диаграммы состояния трехкомпонентного сплава. На политермическом разрезе такой диаграммы возможно проследить только фазовый состав сплава в зависимости от температуры, т.к. составы сплава в двухфазных областях, расположенные на изотерме, не являются концами одной коноды.

*Изотермические разрезы.* Рассмотрим изменение в зависимости от температуры положения границ фазовых областей на примере железного углерода системы Fe-C-Si и проследим относительно них расположение точки, отвечающей заперитектическому составу сплава с 1 % ат. С и 2 % ат. Si. Будем наблюдать за взаимным расположением фазовых границ и точки состава на политермическом (рис. 2.6) и изотермических (рис. 2.7) разрезах диаграммы. Разрезы, представленные на указанных рисунках, получены термодинамическим расчетом, т.е. не являются схемами. Необходимо отметить, что треугольные области равновесного сосуществования трех фаз  $l + \delta + \gamma$  присутствуют на разрезах обоих типов, однако на изотермическом разрезе стороны треугольника являются прямыми, т.к. это коноды, соединяющие равновесные при выбранной температуре составы фаз. На политермическом разрезе стороны треугольника криволинейны.

При температуре 1510 °С выбранный сплав находится в жидком состоянии, его состав лежит в области жидкости (рис. 2.7, а). Однако сплавы менее богатые кремнием и углеродом при этой температуре могут находиться в состоянии затвердевания или в твердом состоянии.

При температуре 1504,4 °С линия  $x_C = 1$  пересекает линию ликвидуса политермического разреза (рис. 2.6). Следовательно, эта температура является температурой ликвидуса исследуемого сплава. При этом точка его состава лежит точно на границе  $l/(l+\delta)$  (рис. 2.7, б). Качественный состав сплавов системы Fe-C-Si при этой температуре остается прежним.

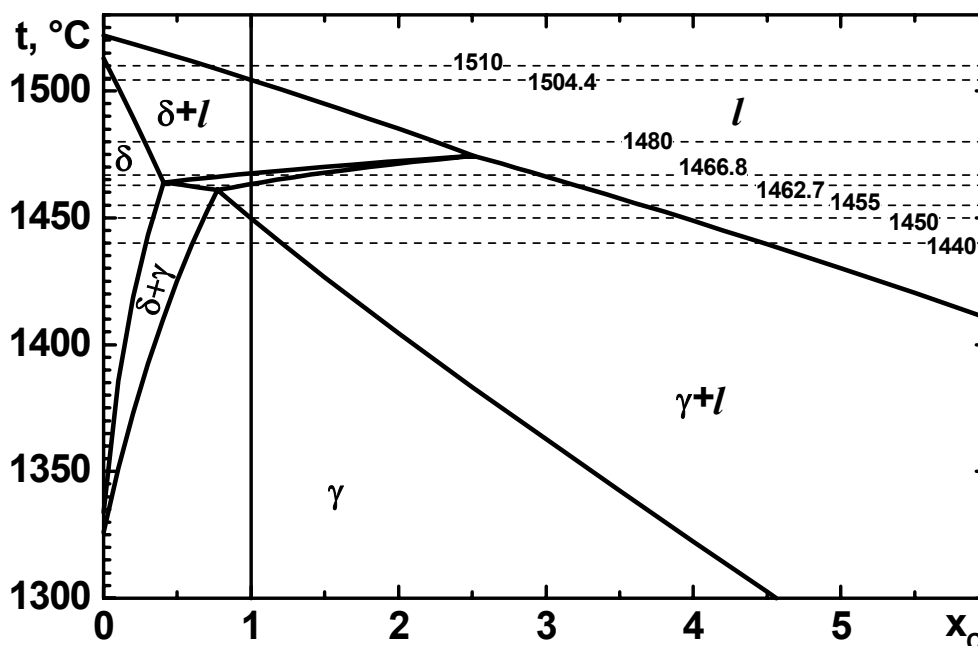


Рис. 2.6. Политермический разрез диаграммы состояния Fe-C-Si при содержании кремния 2 % ат.

Снижение температуры до 1480 °С приводит к качественному изменению вида изотермического разреза диаграммы: появляются область трехфазного перитектического равновесия  $l + \delta + \gamma$ , двухфазные области  $\delta + \gamma$  и  $l + \gamma$ , однофазная область существования  $\gamma$ -фазы. Состав изучаемого сплава находится в двухфазной области  $\delta + l$  (рис. 2.7, в).

Линия  $x_C = 1$  пересекает границу трехфазной области на политермическом разрезе при 1466,8 °С. При этой температуре состав сплава лежит на коноде, соединяющей равновесные составы жидкости и  $\delta$ -фазы (рис. 2.7, з). Следовательно, с этой температуры в сплаве начинается перитектическое превращение.

Окончание перитектического превращения происходит при 1462,7 °С, когда состав сплава располагается на коноде, соединяющей равновесные составы жидкости и  $\gamma$ -фазы (рис. 2.7, д).

При более низкой температуре 1455 °С состав сплава находится в двухфазной области  $l + \gamma$ , что можно установить как по политермическому (рис. 2.6), так по изотермическому (рис. 2.7, е) разрезам.

Окончание выделения из жидкости  $\gamma$ -фазы происходит при 1450 °С. Это температура солидуса сплава. Состав сплава на изотермическом раз-

резе (рис. 2.7, ж) лежит при этой температуре на границе  $\gamma/(\gamma + l)$ . На политермическом разрезе линия  $x_C = 1$  пересекает кривую солидуса.

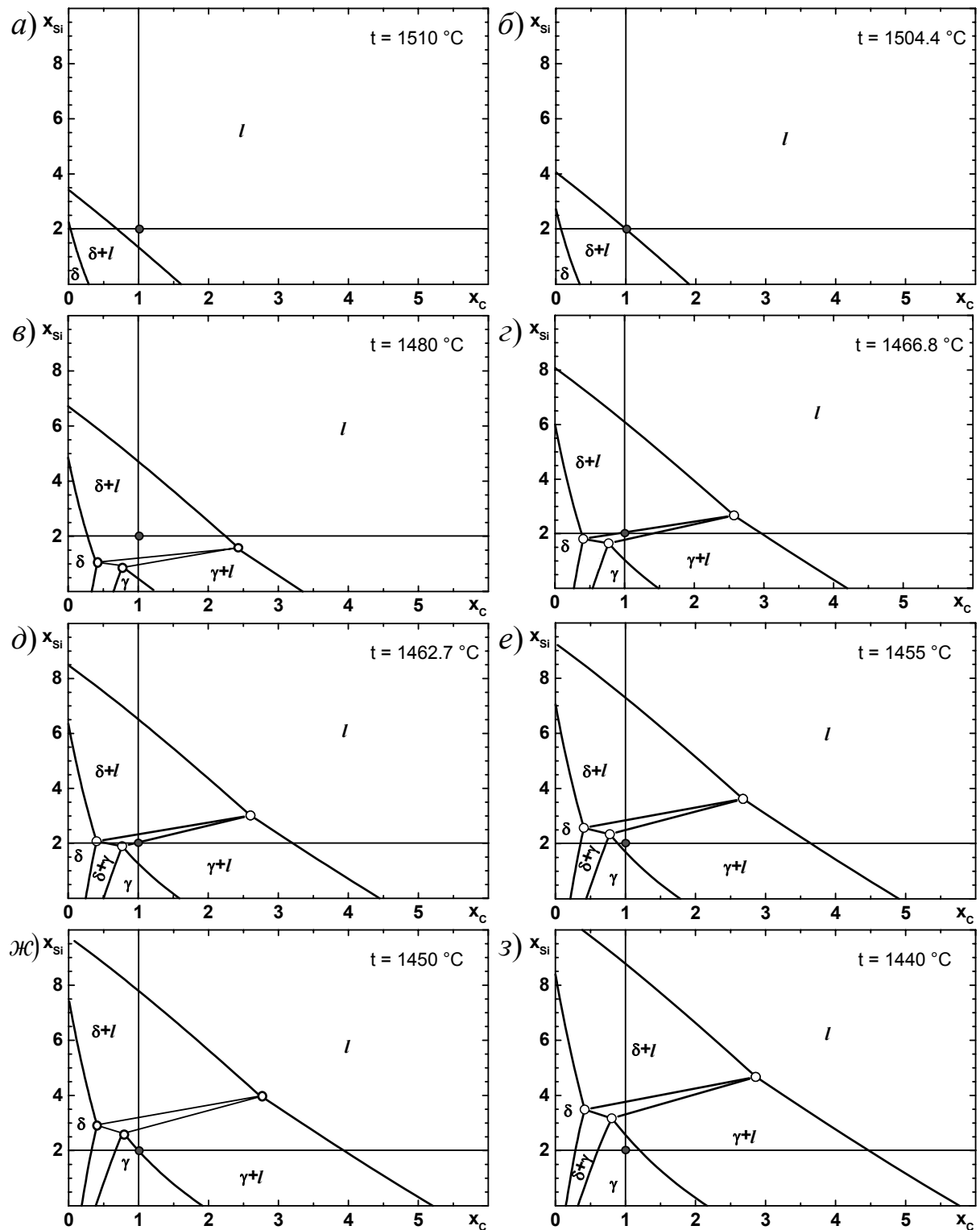


Рис. 2.7. Изотермические разрезы диаграммы состояния Fe-C-Si



Дальнейшее снижение температуры в широком интервале (рис. 2.6) не изменяет фазовый состав сплава. Так, при 1440 °С состав сплава лежит в однофазной области существования  $\gamma$ -фазы (рис. 2.7, з).

*Политермические разрезы.* Рассчитанные в разделе 2 стабильная и метастабильная диаграммы состояния Fe-C хорошо отражают строение и поведение синтетических сплавов, не содержащих обычных примесей и ряда компонентов стали и чугуна (Mn, P, S и др.). Эти диаграммы обычно используются и при анализе фазовых равновесий в промышленных сплавах, содержащих примеси в небольших количествах. Линии равновесия в этих условиях смещаются лишь на несколько градусов и на сотые доли процента углерода. Этими смещениями часто можно пренебречь. В тех случаях, когда концентрации обычных примесей и легирующих элементов более высоки, приведенными выше диаграммами состояния уже нельзя пользоваться для определения параметров равновесия и для анализа процессов в сталях и чугунах. Вводимые в сплавы элементы, взаимодействуя с атомами Fe и C, входят в состав жидких и твердых растворов, растворяются в цементите, заметно изменяют термодинамические характеристики фаз и условия их равновесия. Наиболее полно эти изменения учитываются тройными и более сложными диаграммами состояния. В некоторых случаях при малом количестве примеси в сплаве можно пользоваться политермическими разрезами тройных диаграмм.

С введением третьего компонента, согласно правилу фаз Гиббса, появляется дополнительная степень свободы, поэтому перитектические и эвтектические равновесия наблюдаются уже не при постоянной температуре, а в интервале температур. При небольших концентрациях третьего компонента сплавы тройных систем складываются из тех же по природе фаз, что и сплавы системы Fe-C ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $l$ ,  $g$ ,  $c$ ), усложняется лишь их состав. При бóльших концентрациях третьего компонента (например, 1,5...2 % ат. кремния или хрома) наблюдается появление новых фаз, показанных на соответствующих политермических разрезах диаграмм состояния. Поэтому для простоты при анализе сдвига линий равновесия этих систем ограничимся 1 % ат. третьего компонента.

*Политермические разрезы диаграмм состояния сплавов перитектического типа.* Рассмотрим влияние 1 % ат. ряда компонентов стали на положение критических точек диаграммы Fe-C в области перитектических сплавов. На рис. 2.8 показано взаимное положение линий двойной диаграммы Fe-C и тройной диаграммы Fe-C-Si. При введении в двойной сплав кремния точки *B*, *H* и *J* смещаются по температуре и концентрации довольно существенно. Добавление других компонентов не приводит к значительному изменению положения этих точек, показать их в графической форме затруднительно.

*Политермические разрезы диаграмм состояния сплавов эвтектического типа.* Сравнительное влияние добавки 1 % ат. кремния и хрома на положение линий и точек диаграмм стабильных и метастабильных эвтектических равновесий представлено на рис. 2.9.

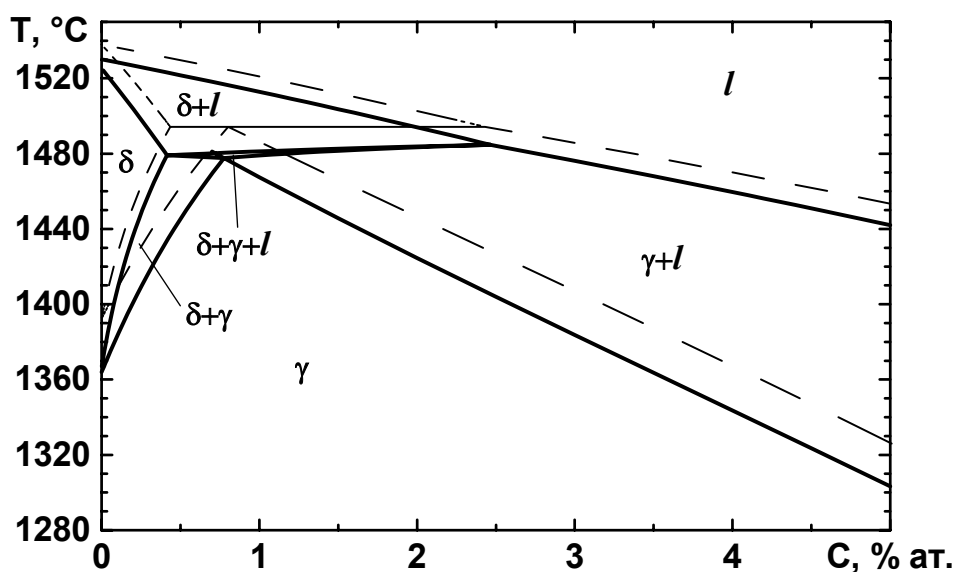


Рис. 2.8. Влияние введения 1 % ат. кремния на сдвиг линий диаграммы состояния Fe-C

Графит при расчете равновесий в системах Fe-C- $X_i$  считают фазой постоянного состава, состоящей только из атомов углерода. Также принимают, что кремний в цементите не растворяется. Растворение в цементите хрома приводит к изменению его энергии Гиббса, и она описывается формулой

$$G^c = \sum_i y_i^{(1)} \circ G_{i:C}^c + 3 \sum_i y_i^{(1)} \ln y_i^{(1)} + \sum_i y_{Fe}^{(1)} y_i^{(1)} J_{Fe,i:C},$$

где  $\circ G_{i:C}^c$  – энергия Гиббса чистого карбида  $i_3C$  в расчете на моль соединения.

Добавка к системе Fe-C третьего компонента приводит к деформации областей существования фаз и к появлению новых областей фазовых равновесий. Одной из них является область сосуществования трех фаз ( $\gamma$ ,  $g$  и  $l$  в стабильной или  $\gamma$ ,  $c$  и  $l$  в метастабильной системе), которая соответствует двухфазной эвтектике в тройной системе.

Сравнение величины смещения линий равновесия (рис. 2.9, *a – б*) показывает, что добавление кремния приводит к более значительному сдвигу границ фазовых областей и их деформации, чем добавление в таком же количестве хрома.

Кремний (рис. 2.9, *a*) понижает температуры аустенитного и цементитного ликвидуса, а также аустенитного солидуса, повышает температуру графитного ликвидуса, смещает в сторону меньших концентраций углерода линии равновесия  $\gamma/\gamma+g$  и  $\gamma/\gamma+c$ ; максимум на цементитном ликвидусе смещается в сторону меньших концентраций углерода. Следовательно, кремний повышает активность углерода  $a_C$  в жидкости и аустените, понижает растворимость цементита в жидкости и повышает – в аустените.

Хром (рис. 2.9, *б*) незначительно повышает температуры аустенитного ликвидуса и солидуса, существенно понижает графитный и незначительно – цементитный ликвидус, смещает в сторону больших концентраций углерода линию равновесия  $\gamma/\gamma+g$  и в сторону меньших концентраций углерода линию  $\gamma/\gamma+c$ ; максимум на цементитном ликвидусе не претерпевает смещения вдоль оси концентраций углерода. Следовательно, хром понижает  $a_C$  в жидкости и аустените, понижает растворимость цементита в жидкости и повышает – в аустените.

Полученные данные соответствуют экспериментальным результатам по анализу влияния элементов на  $a_C$  [8, 9] и служат их количественному уточнению.

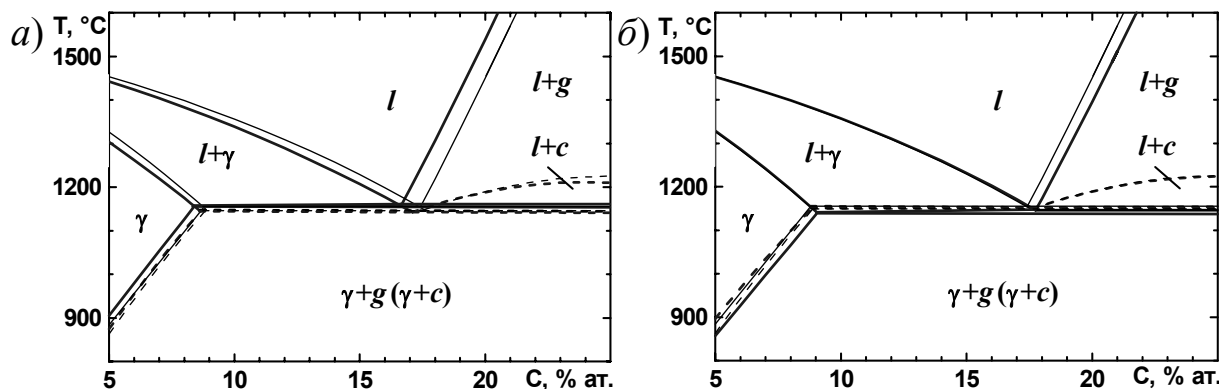


Рис. 2.9. Влияние 1 % ат. Si (а), Cr (б) на сдвиг линий стабильной (сплошные линии) и метастабильной (пунктирные линии) диаграмм состояния Fe-C (тонкие линии – диаграмма Fe-C, толстые линии – Fe-C- $X_i$ )

### 2.3.2. Поверхности ликвидуса сплавов Fe-C- $X_i$

Поверхность ликвидуса трехкомпонентной системы представляет собой геометрическое место линий трехфазных моновариантных равновесий, которые ограничивают области различных первичных фаз, выделяющихся из расплава заданного состава в первую очередь, и пересекаются в точках четырехфазных нонвариантных равновесий с участием жидкости. Знание топографии поверхности ликвидуса необходимо при анализе и расчете хода кристаллизации трехкомпонентных сплавов. Значения координат линий трехфазных эвтектических равновесий используются в соответствующих алгоритмах при расчете кристаллизации трехкомпонентных сплавов (разд. 3).

Выбор фазы, которая будет выделяться из жидкости первой, производят на основе критерия максимальной температуры ликвидуса. Он является следствием критерия минимального значения энергии Гиббса системы. При температуре, несколько меньшей стабильного ликвидуса, энергия Гиббса метастабильной системы (выше ее ликвидуса) равна энергии Гиббса жидкости, а энергия Гиббса стабильной системы уменьшается за счет выделения некоторого количества твердой фазы. Поэтому стабильным будет равновесие с той фазой, которая обеспечивает наибольшую температуру ликвидуса.

Положение линий и точек фазовых превращений рассчитывают на основе термодинамической модели, записанной для соответствующих трехкомпонентных систем. При этом для трехфазного равновесия в трехкомпонентной системе существует одна степень свободы, т.е. при расчете одна из независимых переменных должна быть задана. В качестве такой переменной задают концентрацию третьего компонента в жидкой фазе. В результате расчета находят концентрацию углерода в жидкости, состав второй и третьей фаз (если они являются фазами переменного состава) и температуру их равновесного сосуществования. Для расчета точек невариантных превращений требуется задание начальных значений независимых переменных.

С использованием описанной методики получены фрагменты расчетных поверхностей ликвидуса стабильной (рис. 2.10, *а*) и метастабильной (рис. 2.10, *б*) систем Fe-C-Si, Fe-C-Cr (рис. 2.10, *в*).

Увеличение содержания кремния в эвтектической жидкости стабильной системы (рис. 2.10, *а*) приводит к снижению концентрации в ней углерода. Получена зависимость содержания углерода в эвтектической жидкости  $C_e$  от соответствующего содержания кремния  $Si_e$  (в % ат.)  $C_e = 17,41 - 0,7720 Si_e + 0,0112 Si_e^2$ , которая согласуется с положением точки C диаграммы Fe-C (при  $Si_e = 0$ ), т.е. обогащение эвтектической жидкости Si ведет к снижению содержания в ней C. На линии двойной эвтектики  $\gamma+g$  выявлена особенность, состоящая в том, что при содержании Si в жидкости менее 8,5 % ат. температура эвтектики с увеличением содержания в сплаве Si увеличивается, а при более высоких – падает вплоть до температуры тройной эвтектики  $\gamma + g + \delta$ , состав фаз и температура которой приведены в табл. 2.5. Следовательно, сплавы этой системы можно разделить на две группы. К первой группе относятся сплавы, которые содержат относительно меньшее количество Si, кристаллизуются с обеднением жидкости Si и заканчивают кристаллизацию в точке  $e_1$  двойной эвтектики Fe-C. Ко второй группе относятся сплавы, более богатые Si, кристаллизующиеся с обогащением жидкости Si и заканчивающие кристаллизацию в точке тройной эвтектики  $E_1$ .

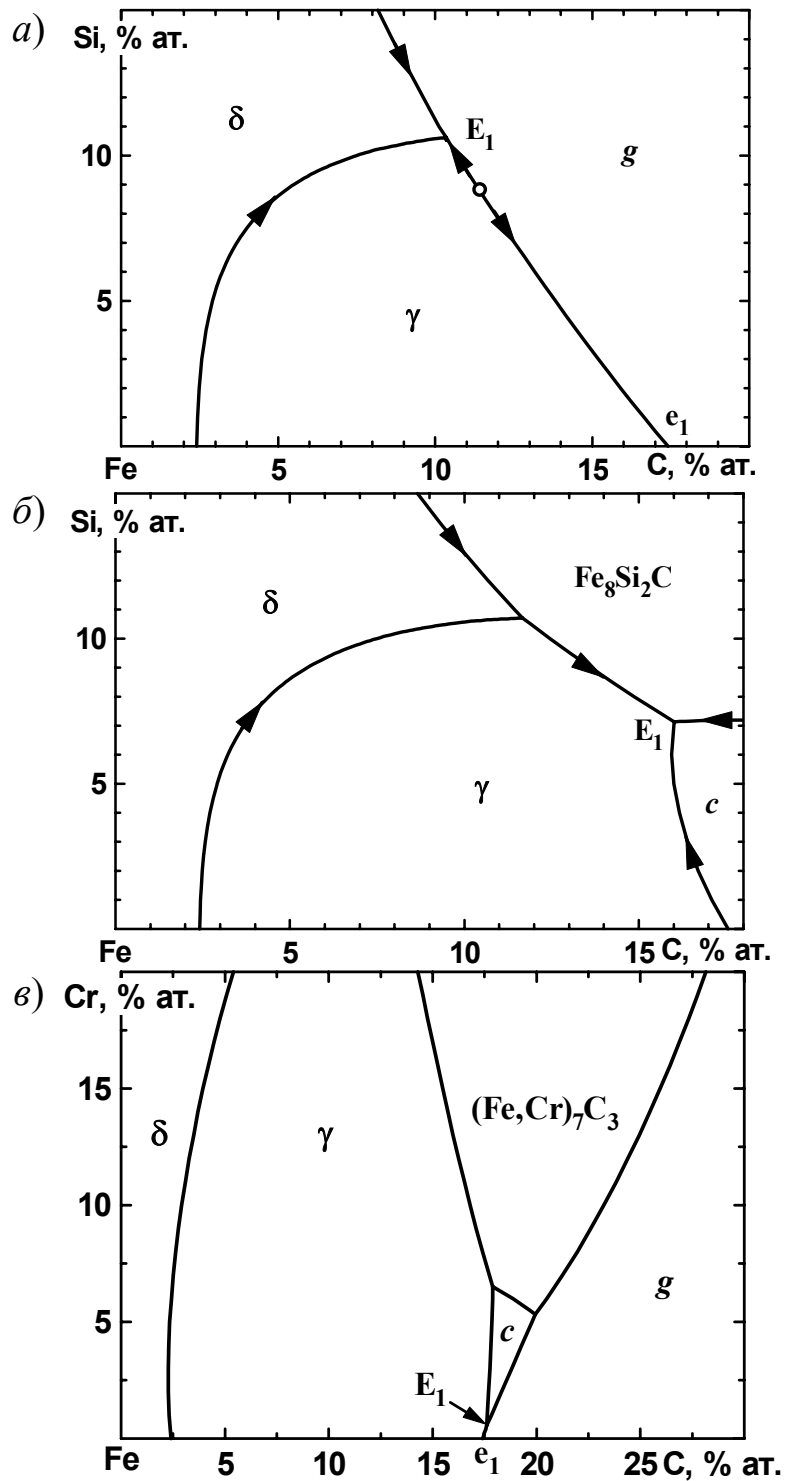


Рис. 2.10. Расчетные фрагменты поверхностей ликвидуса систем: стабильной Fe-C-Si (а), метастабильной Fe-C-Si (б), Fe-C- Cr (в). Пунктиром показаны линии метастабильных эвтектических тальвегов  $\gamma+c$

На проекции поверхности ликвидуса метастабильной системы отсутствует графит, его заменяют две метастабильные фазы – цементит  $c$  и  $Fe_8Si_2C$  (рис. 2.10, б). Сосуществование графита с этими фазами термодинамически невозможно. Если эвтектическим сплавам системы Fe-C-Si обеспечены кинетические условия для кристаллизации по метастабильному варианту, то эти сплавы заканчивают кристаллизацию в точке тройной эвтектики  $E_1$  (рис. 2.10, б). Температура и составы фаз для этой тройной эвтектики приведены в табл. 2.5. Кристаллизация сплавов происходит с уменьшением содержания в эвтектической жидкости C при увеличении концентрации Si в соответствии с уравнением (в % ат.):

$$C_e = 17,56 - 0,5066 Si_e + 0,0389 Si_e^2.$$

Таблица 2.5

Температура и составы фаз в тройных эвтектиках сплавов Fe-C- $X_i$

Система	Компонент	$T, ^\circ C$	Состав фазы, % ат.					
			$x_i^l$	$x_i^\gamma$	$x_i^g$	$x_i^c$	$x_i^\delta$	$x_i^{Fe_8Si_2C}$
Fe-C-Si стаб.	C	1170,8	10,3	4,1	100,00	–	1,5	–
	Si		10,6	10,9	0,00	–	13,7	–
Fe-C-Si метастаб.	C	1087,8	16,0	7,4	–	25,0	–	9,1
	Si		7,1	9,5	–	0,0	–	18,2
Fe-C-Cr	C	1149,4	17,6	8,9	100,0	25,0	–	–
	Cr		0,6	0,3	0,0	0,9	–	–

Хром, растворяясь в цементите, изменяет его свободную энергию таким образом, что в системе Fe-C-Cr оказывается термодинамически возможным существование невариантного превращения  $l \rightleftharpoons \gamma + g + c$  (точка  $E_1$  на рис. 2.10, в), в котором участвуют одновременно графит и стабильный цементит. В системе Fe-C такого стабильного равновесия не существует. Состав и температура этого эвтектического превращения приведены в табл. 2.5. Концентрационный сдвиг линий эвтектики описывается выражениями (в % ат.)  $C_e = 17,42 + 0,3340 Cr_e$  для аустенито-графитной и  $C_e = 17,58 + 0,0583 Cr_e$  для ледебуритной эвтектики, т.е. увеличение содержания в сплаве Cr приводит к увеличению концентрации C в эвтектической жидкости для обеих эвтектик.

Кристаллизация эвтектических сплавов с небольшим содержанием хрома ( $Cr \leq 6 \%$  ат.) заканчивается в точке тройной эвтектики  $E_1$ . В структуре более богатых хромом сплавов появляется другой карбид  $(Fe, Cr)_7C_3$ .

### 2.3.3. Поверхности ликвидуса сплавов $Al-X_i-X_j$

*Система Al-Si-Mg.* Основой большинства промышленных силуминов являются сплавы Al-Si-Mg. В структуре этих сплавов при кристаллизации двойной или тройной появляется соединение  $Mg_2Si$  (рис. 2.11). Поскольку оно оказывает на свойства сплава двойное действие (охрупчивание, упрочнение), то необходим контроль за количеством соединения в структуре сплава. Сплавы с относительно малым содержанием магния (до 4 % ат.) кристаллизуются с обогащением двойной эвтектики кремнием в соответствии с уравнением:

$$Si_e = 12,14 + 0,1068 Mg_e + 0,0046 Mg_e^2.$$

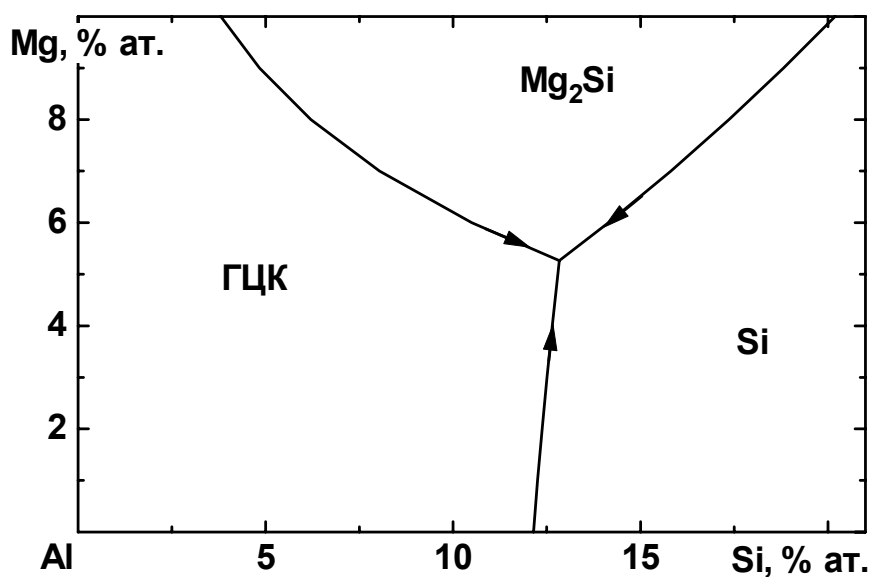


Рис. 2.11. Фрагмент расчетной поверхности ликвидуса системы Al-Si-Mg

*Система Al-Si-Cu.* Четвертым компонентом целого ряда промышленных силуминов является медь. Поэтому для моделирования поведения промышленных сплавов важно изучить геометрию поверхности ликвидуса системы Al-Si-Cu (рис. 2.12). Эвтектические сплавы этой системы заканчивают свою кристаллизацию в точке



тройной эвтектики с выделением фазы  $Al_2Cu$ . При выделении двойной эвтектики ГЦК+Si происходит обеднение жидкости кремнием в соответствии с уравнением:  $Si_e = 12,04 - 0,3331 Cu_e$ .

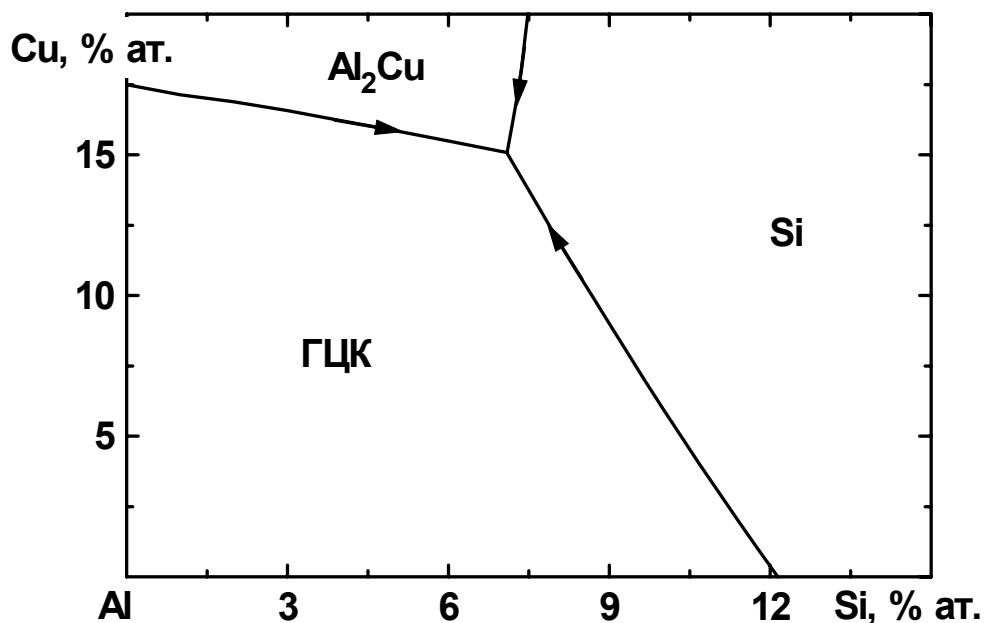


Рис. 2.12. Фрагмент расчетной поверхности ликвидуса системы Al-Si-Cu

## 2.4. ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЕ РАЗРЕЗЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СПЛАВОВ

### 2.4.1. Литейные стали

Для выявления положения многокомпонентных промышленных сплавов на диаграмме состояния (квазибинарной) относительно концентрационных границ перитектического превращения ( $H$ ,  $J$ ,  $B$ ) и определения критических температур в качестве примера рассмотрены расчетные политермические разрезы диаграмм состояния, включающие составы литейных сталей 20X5МЛ, 20X8ВЛ, 20ФЛ и 40XФЛ. Составы сталей и значения критических температур для среднетемпературного состава приведены в табл. 2.6.

При моделировании стали 20X5МЛ использовали систему Fe-C-Si-Cr-Mn-Ni-Mo. Исследованная сталь относится к доперитектическим сплавам (рис. 2.13). Перитектическая реакция в ней начинается

при 1448 °С и заканчивается при 1435 °С. Температура окончания  $\delta \rightleftharpoons \gamma$  превращения 1345 °С. Существенное уменьшение этих температур по сравнению с двойным сплавом Fe-C связано с наличием в стали значительного количества  $\alpha$ -стабилизирующих элементов Si, Cr, Mo.

При моделировании стали 20X8ВЛ использовали систему Fe-C-Si-Cr-Mn-Ni-W. Исследованная сталь относится к доперитектическим сплавам (рис. 2.14). Перитектическая реакция в ней начинается при 1418 °С и заканчивается при 1408 °С.

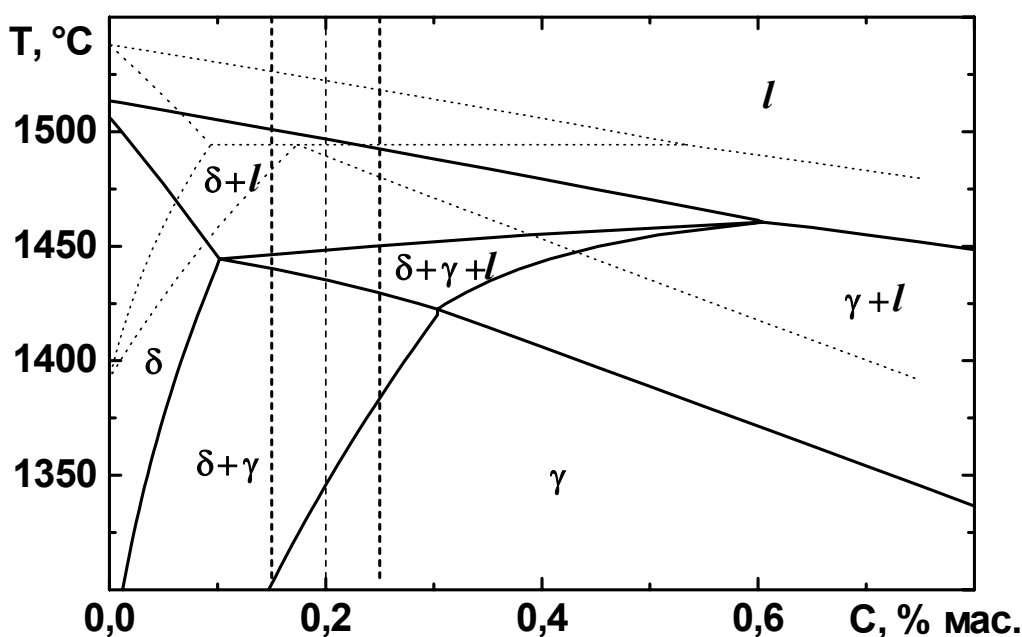


Рис. 2.13. Квазибинарный разрез диаграммы состояния системы Fe-C-Si-Cr-Mn-Ni-Mo (сплошные линии) с интервалом концентрации C в стали 20X5МЛ (пунктир) в сопоставлении с линиями диаграммы состояния Fe-C (точки)

При охлаждении стали ниже температуры солидуса она в широком интервале температур продолжает оставаться в области сосуществования фаз  $\delta + \gamma$ . Значительное уменьшение критических температур по сравнению с двойным сплавом Fe-C связано с наличием в этой стали еще большего по сравнению со сталью 20X5МЛ количества  $\alpha$ -стабилизирующих элементов Si, Cr, W.

Таблица 2.6

Химический состав и критические температуры литейных сталей

Марка	Состав, % мас.								$T_L$	$T_S$	$\Delta T_{LS}$
	C	Si	Cr	Mn	Ni	Mo	W	V	°C		
20Х5МЛ марочный	0,15- 0,25	0,35- 0,70	4,0- 6,5	0,4- 0,6	$\leq 0,5$	0,40- 0,65	—	—	—	—	—
расчетный	0,2	0,5	5,0	0,5	0,4	0,5	—	—	1497	1435	62
20Х8ВЛ марочный	0,15- 0,25	0,30- 0,60	7,5- 9,0	0,30- 0,50	$\leq 0,5$	—	1,25- 1,75	—	—	—	—
расчетный	0,2	0,5	8,0	0,4	0,4	—	1,5	—	1491	1408	83
20ФЛ марочный	0,14- 0,25	0,2- 0,52	—	0,7-1,2	—	—	—	0,06- 0,12	—	—	—
расчетный	0,2	0,3	—	1,0	—	—	—	0,10	1512	1463	49
40ХФЛ марочный	0,35- 0,45	0,20- 0,50	1,0-1,4	0,50- 0,80	—	—	—	0,15- 0,30	—	—	—
расчетный	0,4	0,3	1,2	0,6	—	—	—	0,2	1494	1424	70

*Примечание:* В составе сталей по ГОСТ 977-88 допускается наличие не более 0,04...0,05 % мас. S и 0,04...0,05 % мас. P.

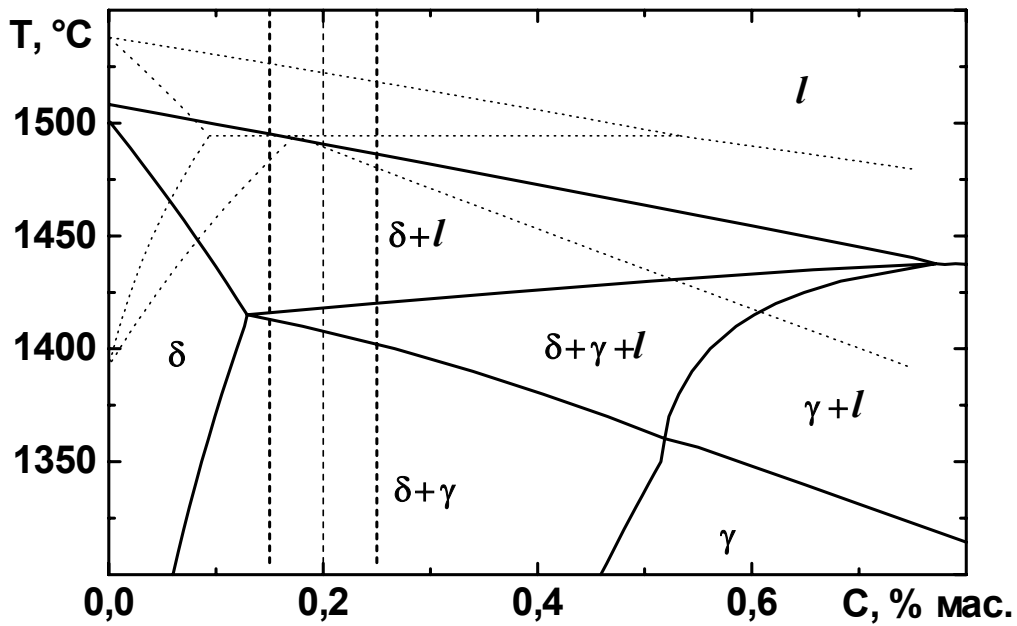


Рис. 2.14. Квазибинарный разрез диаграммы состояния системы Fe-C-Si-Cr-Mn-Ni-W (сплошные линии) с интервалом концентрации C в стали 20Х8ВЛ (пунктир) в сопоставлении с линиями диаграммы состояния Fe-C (точки)

При моделировании стали 20ФЛ использовали систему Fe-C-Si-Mn-V. Исследованная сталь относится к перитектическим сплавам (рис. 2.15).

Перитектическая реакция в ней начинается при 1473 °С и заканчивается при 1463 °С. Температура окончания  $\delta \rightleftharpoons \gamma$  превращения 1450 °С. Уменьшение этих температур по сравнению с двойным сплавом Fe-C связано с наличием в стали легирующих элементов Si, Mn, V.

При моделировании стали 40ХФЛ использовали систему Fe-C-Si-Cr-Mn-V. Исследованная сталь относится к заперитектическим сплавам (рис. 2.16). Перитектическая реакция в ней начинается при 1473 °С и заканчивается при 1460 °С. Уменьшение критических температур по сравнению с двойным сплавом Fe-C связано с наличием в этой стали значительного количества  $\alpha$ -стабилизирующих элементов Si, Cr, V.

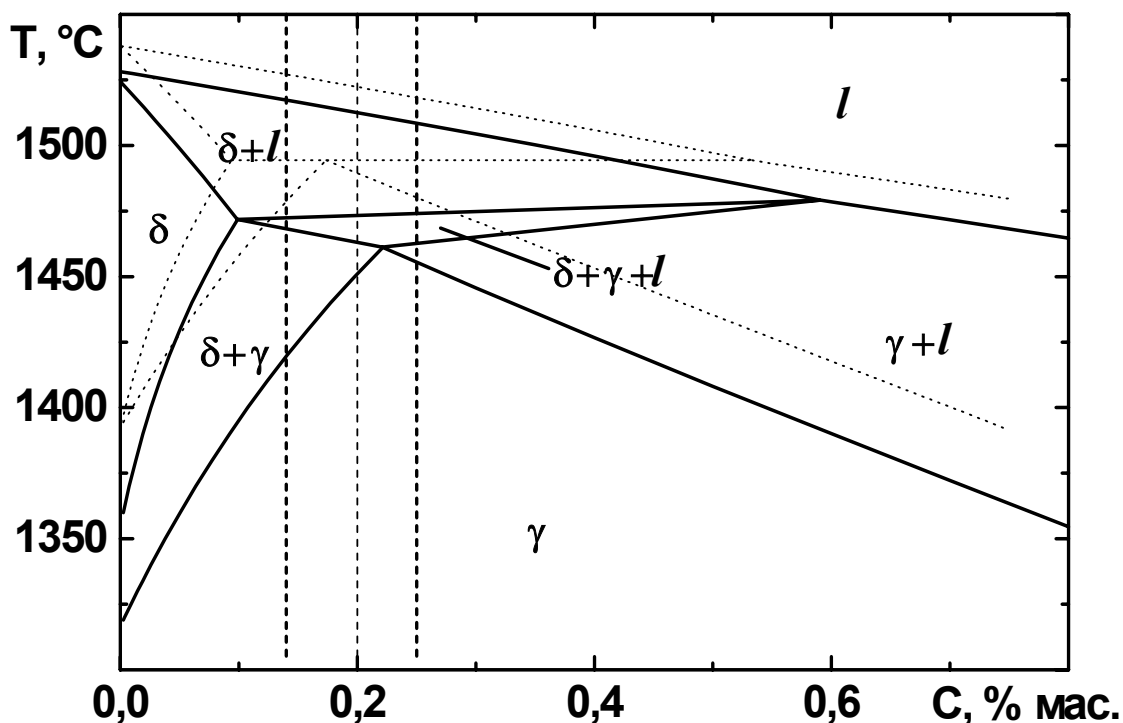


Рис. 2.15. Квазибинарный разрез диаграммы состояния системы Fe-C-Si-Mn-V (сплошные линии) с интервалом концентрации C в стали 20ФЛ (пунктир) в сопоставлении с линиями диаграммы состояния Fe-C (точки)

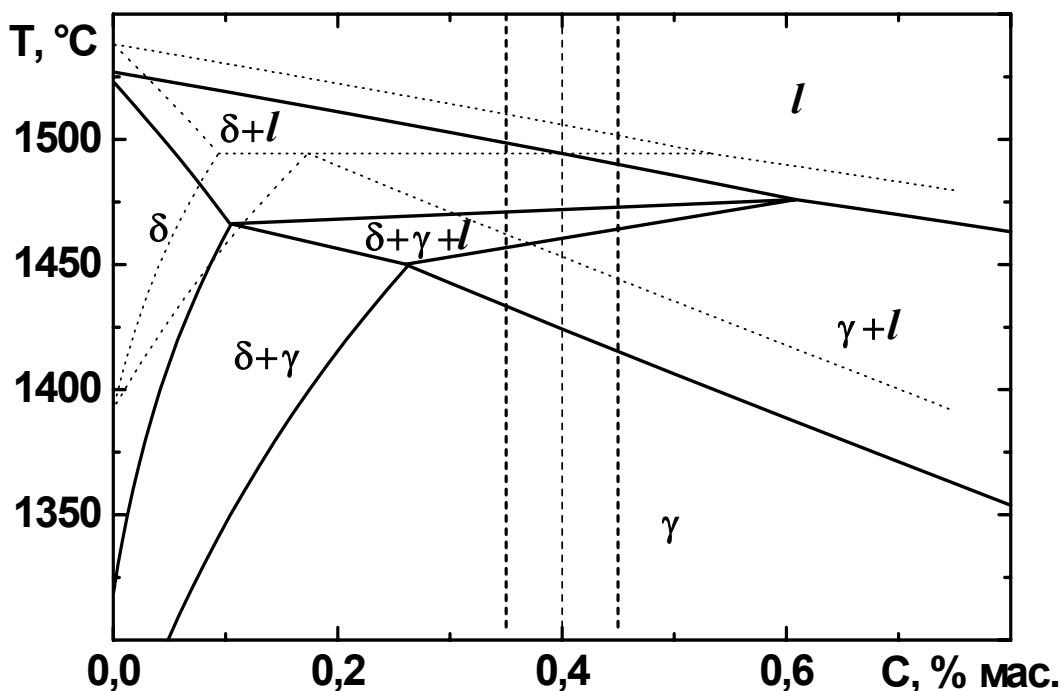


Рис. 2.16. Квазибинарный разрез диаграммы состояния системы Fe-C-Si-Cr-Mn-V (сплошные линии) с интервалом концентрации C в стали 40XΦЛ (пунктир) в сопоставлении с линиями диаграммы состояния Fe-C (точки)

### 2.4.2. Чугуны

Рассмотрим политермические разрезы диаграмм состояния, включающие составы промышленных чугунов с целью определения их критических температур и положения на диаграмме состояния относительно критических точек *E* и *C*. Расчетный состав чугуна приведен в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Расчетный химический состав чугуна

Элемент	C	Si	Cr	Mn
% мас.	4,3	2,5	0,2	0,4
% ат.	16,9	4,2	0,2	0,3

При моделировании чугуна использовали систему Fe-C-Si-Cr-Mn, при этом рассматривалась как стабильная (железо-графит), так и метастабильная (железо-цементит) диаграммы состояния. Исследован-

ный чугун относится к заэвтектическим сплавам (рис. 2.17). Температура ликвидуса при затвердевании серого чугуна составляет 1424,7 °С, белого – 1131,3 °С. Эвтектическая реакция в системе железо-цементит начинается при 1119 °С, а железо-графит – при 1163°С.

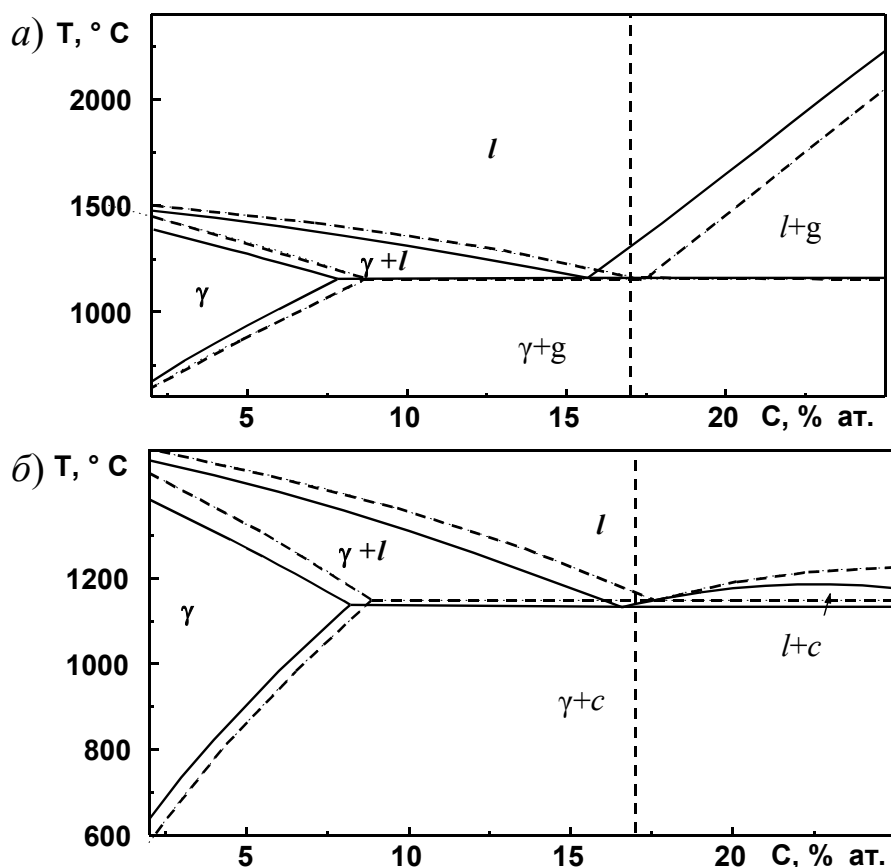


Рис. 2.17. Диаграммы состояния исследуемых чугунов при кристаллизации по стабильному (а) и метастабильному (б) варианту (пунктир – двойная диаграмма Fe-C)

### 2.4.3. Алюминиевые сплавы

В качестве примера рассмотрены сплавы АЛ1, АЛ7В, В-15, марочные и расчетные составы, а также вычисленные значения критических температур которых приведены в табл. 2.8.

При моделировании сплава АЛ1 использовали систему Al-Cu-Mg-Si-Ni. Исследованный сплав относится к сплавам, в незначительной степени претерпевающим эвтектическое превращение

(рис. 2.18, а). Эвтектическая реакция в сплаве начинается при 497 °С и заканчивается при 496 °С. Следует заметить, что введение магния, кремния и никеля привело к существенному уменьшению этих температур по сравнению с двойным сплавом Al-Cu (545 °С).

При моделировании дюралюмина АЛ7В использовали систему Al-Cu-Si. Исследованный сплав относится к сплавам, в незначительной степени претерпевающим эвтектическое превращение (рис. 2.18, б). Эвтектическая реакция в ней начинается при 499 °С и заканчивается при 498 °С. Значительное уменьшение критических температур по сравнению с двойным сплавом Al-Cu связано с наличием в этом сплаве Si.

При моделировании сплава В-15 использовали систему Al-Cu-Mg-Zn. Исследованный сплав относится к сплавам, не претерпевающим эвтектического превращения (рис. 2.18, в). Существенное уменьшение критических температур по сравнению с двойным сплавом Al-Cu связано с наличием в этом сплаве значительного количества Zn.

Таблица 2.8

Химический состав алюминиевых сплавов

Марка	Состав, % мас.								$T_L$	$T_S$
	Mg	Si	Mn	Cu	Zn	Ni	Cr	Fe	°С	
АЛ1	1,25-	≤ 0,7	–	3,75-	≤ 0,3	1,75-	–	≤ 0,8	–	–
Мар.	1,75			4,50		2,25				
Расч.	1,5	0,5	–	4,0	–	2,0	–	–	642	496
АЛ7В	≤ 0,3	≤ 1,5	≤ 0,5	3,0-	≤ 0,5	≤ 0,3	–	≤ 1,3	–	–
Мар.		–	1,0	–		5,0				
Расч.	–	1,0	–	4,0	–	–	–	–	645	498
В-15	1,4-	≤ 0,3	0,2-	0,3-	3,5-	–	≤ 0,25	≤ 0,7	–	–
Мар.	1,75		0,3	0,6	4,5					
Расч.	1,6	–	–	0,5	4,0	–	–	–	642	580

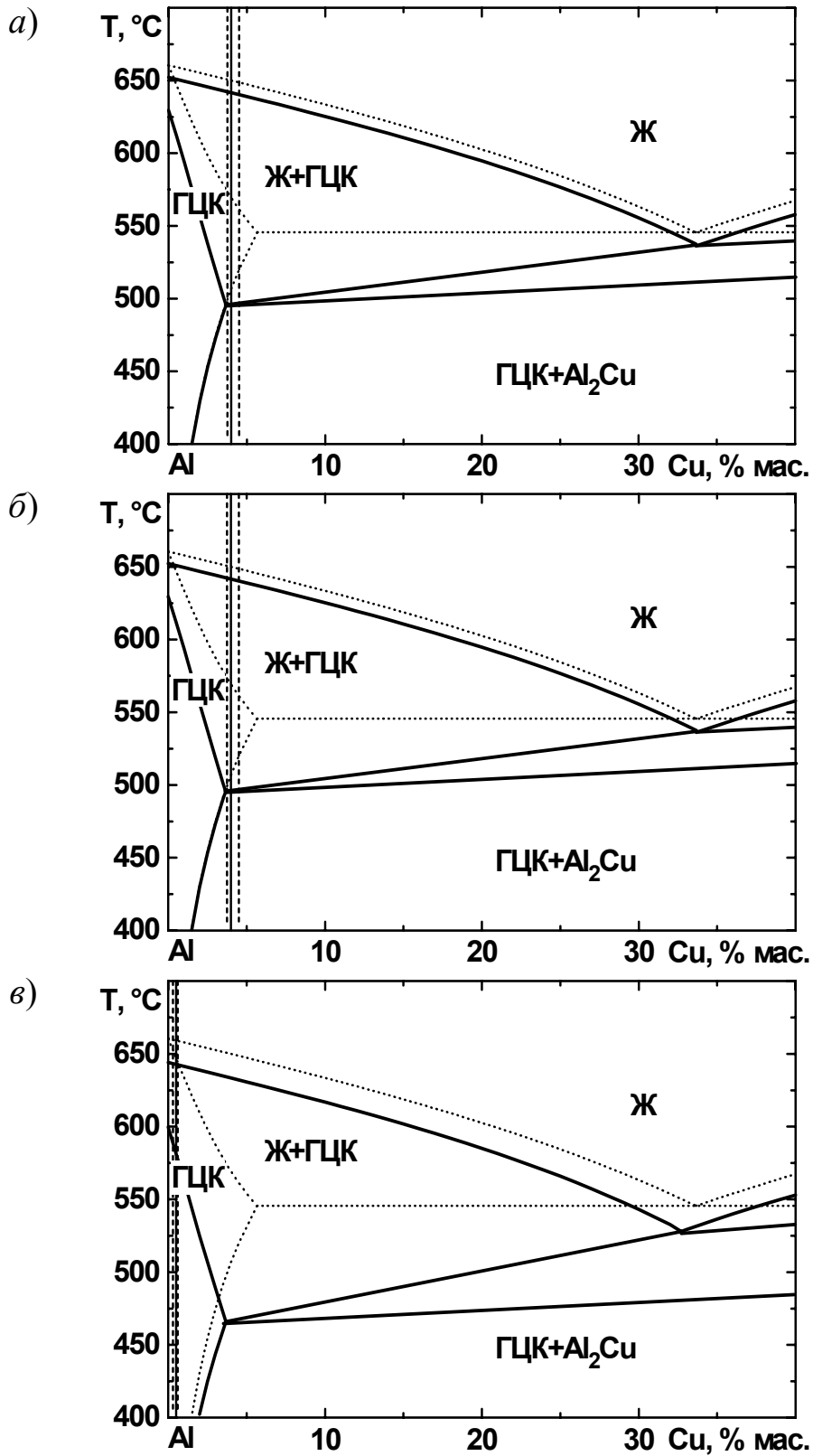


Рис. 2.18. Расчетные диаграммы состояния сплавов АЛ1 (а), АЛ7В (б), В-15 (в)



### 3. РАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ

Характер поэтапного выделения твердой фазы при фазовом переходе многокомпонентных сплавов из жидкого состояния в твердое является одной из наиболее важных характеристик процесса затвердевания, которая оказывает непосредственное воздействие на ход тепловых и усадочных процессов, формирование структуры литого металла и возникновение комплекса дефектов различной природы (усадочных, газовых, ликвационных, деформационных и т.д.), механизм образования которых связан с ходом кристаллизации  $m(t)$  и темпом выделения твердой фазы  $dm/dt(t)$ . Традиционно в теории литейных процессов термин «затвердевание» используется для обозначения превращения жидкой фазы в твердую, а термин «кристаллизация» связывается с формированием структуры (дендритной и др.) твердой фазы. В данном разделе рассматривается бесструктурная кристаллизация, поэтому ниже эти термины употребляются как синонимы.

#### 3.1. РАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ

При затвердевании трехкомпонентного сплава возможно выделение одной (первичной) фазы, двойной (двухфазной) и тройной (трехфазной) эвтектик, перитектические превращения. Другие превращения не рассматриваются.

Расчет хода кристаллизации произведем для более общего случая трехкомпонентного сплава, который претерпевает эвтектические превращения. Для вычисления хода затвердевания сплава исходного состава  $(x_2^0, x_3^0)$  при  $x_1^0 = 1 - (x_2^0 + x_3^0)$  записывают закон сохранения массы вещества в случае выделения одной фазы  $\varphi$ :

$$\begin{cases} x_2^0 = x_2^l f^l + x_2^\varphi f^\varphi, \\ x_3^0 = x_3^l f^l + x_3^\varphi f^\varphi, \\ f^l = 1 - f^\varphi, \end{cases} \quad (3.1)$$

где  $x_2^{\circ}, x_3^{\circ}$  – атомные доли компонентов 2 и 3 в исходном сплаве;  $x_2^l, x_3^l$  – атомные доли компонентов в жидкой фазе в процессе затвердевания;  $x_2^{\phi}, x_3^{\phi}$  – атомные доли компонентов в выделяющейся твердой фазе;  $f^l$  и  $f^{\phi}$  – атомные доли жидкой и твердой фаз соответственно.

Расчет хода затвердевания сплава начинают с известного исходного состава жидкой фазы. Поэтому из системы уравнений (3.1) исключают составы равновесных твердых фаз, которые вычисляют из равновесных атомных коэффициентов распределения компонента, определяемых по результатам термодинамического моделирования:

$$x_2^{\phi} = k_2^{\phi/l} x_2^l, \quad x_3^{\phi} = k_3^{\phi/l} x_3^l. \quad (3.2)$$

Проведя преобразования системы (3.1), получают ее в виде

$$\begin{cases} x_2^{\circ} = x_2^l (1 - f^{\phi}) + k_2^{\phi/l} x_2^l f^{\phi}, \\ x_3^{\circ} = x_3^l (1 - f^{\phi}) + k_3^{\phi/l} x_3^l f^{\phi}. \end{cases} \quad (3.3)$$

Концентрацию компонентов в жидкости выражают через другие параметры:

$$\begin{cases} x_2^l = \frac{x_2^{\circ}}{1 + f^{\phi}(k_2^{\phi/l} - 1)}, \\ x_3^l = \frac{x_3^{\circ}}{1 + f^{\phi}(k_3^{\phi/l} - 1)}. \end{cases} \quad (3.4)$$

Тогда при задании значений доли выделившейся твердой фазы и коэффициента распределения компонента из термодинамической модели по (3.4) определяют концентрации компонентов в жидкости. Выделение первичной фазы происходит до тех пор, пока концентрация жидкости не достигнет линии двойной эвтектики.

Дальнейшее затвердевание сплава происходит с выделением сразу двух фаз, образующихся по эвтектической реакции:  $l \rightleftharpoons \phi_1 + \phi_2$ . При этом составы и доли выделяющихся фаз находятся в соотношениях

$$\begin{cases} x_2^{\circ} = x_2^l f^l + x_2^{\phi_1} f^{\phi_1} + x_2^{\phi_2} f^{\phi_2}, \\ x_3^{\circ} = x_3^l f^l + x_3^{\phi_1} f^{\phi_1} + x_3^{\phi_2} f^{\phi_2}, \\ f^l = 1 - f^{\phi_1} - f^{\phi_2}, \end{cases} \quad (3.5)$$

где  $x_i^\varphi$  – атомная доля компонента  $i$  в выделяющейся фазе  $\varphi$ ;  $f^\varphi$  – атомная доля фазы  $\varphi$ .

Преобразование (3.5) дает

$$\begin{cases} (x_2^{\varphi_1} - x_2^l) f^{\varphi_1} + (x_2^{\varphi_2} - x_2^l) f^{\varphi_2} = x_2^o - x_2^l, \\ (x_3^{\varphi_1} - x_3^l) f^{\varphi_1} + (x_3^{\varphi_2} - x_3^l) f^{\varphi_2} = x_3^o - x_3^l. \end{cases} \quad (3.6)$$

Задавая изменение состава жидкости и получая составы других фаз по данным термодинамического моделирования, на основе (3.6) рассчитывают атомные доли выделившихся фаз.

При достижении составом жидкой фазы точки тройной эвтектики из жидкости выделяются три фазы по реакции  $l \rightleftharpoons \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3$ . Затвердевание сплава происходит при постоянной температуре и неизменном составе выделяющихся фаз, т.к. число степеней свободы системы равно  $C = 3 - 4 + 1 = 0$ . Компоненты распределяются между четырьмя фазами ( $l$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ ):

$$\begin{cases} x_2^o = x_2^l f^l + x_2^{\varphi_1} f^{\varphi_1} + x_2^{\varphi_2} f^{\varphi_2} + x_2^{\varphi_3} f^{\varphi_3}, \\ x_3^o = x_3^l f^l + x_3^{\varphi_1} f^{\varphi_1} + x_3^{\varphi_2} f^{\varphi_2} + x_3^{\varphi_3} f^{\varphi_3}, \\ f^l = 1 - f^{\varphi_1} - f^{\varphi_2} - f^{\varphi_3}. \end{cases} \quad (3.7)$$

Составы фаз и равновесную температуру определяют по результатам термодинамического моделирования.

На рис. 3.1 представлен алгоритм расчета затвердевания трехкомпонентного сплава, претерпевающего только эвтектические превращения.

Алгоритм включает 22 блока. Блок 2 описывает ввод исходных данных для расчета: состава жидкого сплава, который ограничен по концентрации областями, где известна геометрия поверхности ликвидуса сплава. По геометрии поверхности ликвидуса в блоке 3 алгоритма определяют ту фазу, которая будет выделяться в первую очередь. Затем в блоке 4 рассчитывают на основе термодинамической модели температуру ликвидуса заданного сплава и коэффициент распределения компонентов между первичной твердой фазой и жидкостью.

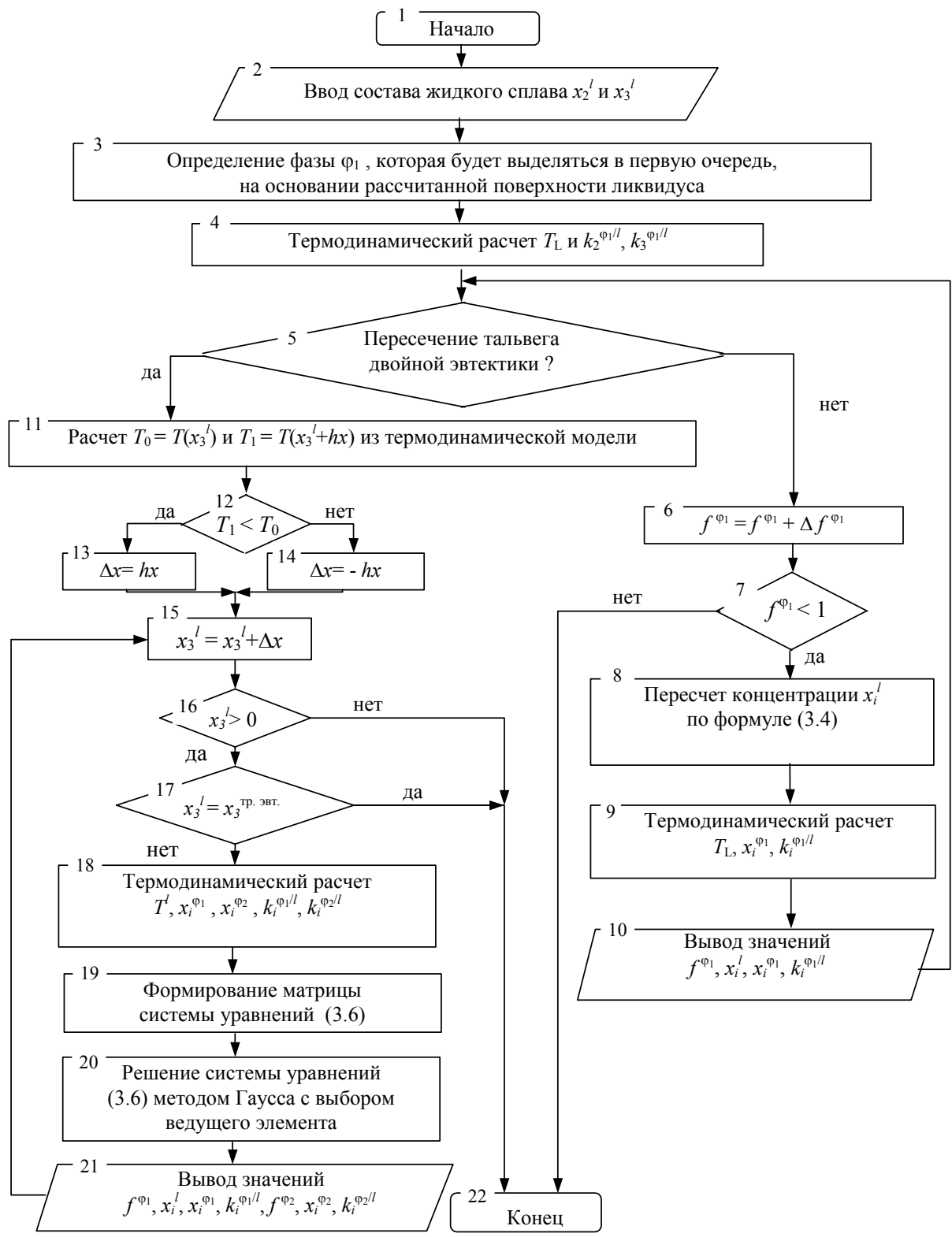


Рис. 3.1. Алгоритм расчета хода равновесного затвердевания сплавов в трехкомпонентной системе

В блоке 5 проверяют условие достижения составом жидкости линии двойной эвтектики. Если она не достигнута, то в блоке 6 происходит выделение еще малой доли  $\Delta f^{\varphi_1}$  твердой фазы  $\varphi_1$ . Если при этом оказывается, что количество жидкой фазы равно нулю, т.е. сплав, кристаллизующийся в виде только твердого раствора, уже затвердел, то блок 7, в котором проверяют это условие, передает управление блоку 22, завершающему работу алгоритма. Если сплав не затвердел полностью, то в блоке 8 по соотношению (3.4) производят расчет состава оставшейся жидкости, что позволяет вычислить температуру ликвидуса жидкой фазы и равновесный состав выделяющейся твердой фазы по термодинамической модели. Расчетные значения параметров затвердевания выводят в блоке 10. Далее происходит возвращение к блоку 5 для проверки условия достижения составом жидкости линии двойной эвтектики. Если состав жидкости ее не достиг, то вычисления продолжают описанным выше образом.

В случае достижения тальвега двойной эвтектики требуется установить дальнейшее направление хода затвердевания. Его выбор осуществляют при проверке условия непрерывного охлаждения сплава в процессе равновесного затвердевания: производят расчет температуры сплава в точке, соседней с данной, на линии двойной эвтектики по концентрации третьего компонента на основе термодинамического моделирования. Если в соседней точке температура сплава меньше, чем в данной (блок 12), то дальнейшее затвердевание сплава идет в направлении увеличения концентрации третьего компонента в жидкости (в блоке 13 задают положительный шаг по этой переменной), в противном случае концентрация жидкости по третьему компоненту в процессе дальнейшего затвердевания должна уменьшаться (в блоке 14 задают отрицательный шаг по концентрации третьего компонента в жидкости). Дальнейшее вычисление хода затвердевания идет при заданном изменении состава жидкой фазы (блок 15). Если при модификации состава жидкости в блоке 15 оказывается, что третьего компонента в ней не осталось (затвердевание идет с уменьшением концентрации третьего компонента

в жидкости), значит, сплав достиг точки невариантного превращения в бинарной системе. Оно происходит при постоянной температуре и неизменном составе фаз, и расчет заканчивают в блоке 22.

Если при выделении двойной эвтектики третий компонент в жидкости накапливается, то в блоке 17 проверяют условие достижения составом жидкости точки тройной эвтектики (известной из термодинамического расчета). Если тройная эвтектика достигнута, то расчет прекращают, так как в трехкомпонентной системе такая эвтектика является невариантным превращением, происходящим при постоянных температуре и составе фаз. Если тройная эвтектика еще не достигнута, то в блоке 18 вычисляют температуру ликвидуса оставшейся жидкости с пересчитанной в блоке 15 концентрацией жидкой фазы, составы выделяющихся твердых фаз и коэффициенты распределения на основе термодинамической модели. В блоке 19 формируют матрицу системы уравнений (3.6). Вывод вычисленных параметров затвердевания производят в блоке 21. Затем модифицируют состав жидкости в блоке 15, и расчет повторяют.

Аналогичные вычислительные процедуры применяют для расчета хода равновесной кристаллизации перитектических сплавов.

### **3.2. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СПЛАВОВ ПЕРИТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА (СТАЛЕЙ)**

Изучение процесса затвердевания сплавов имеет целью получение количественной информации об этапах кристаллизации сплава, разделяющих их критических температурах, составе и количестве выделяющихся фаз. Эта информация позволяет установить температуры ликвидуса и солидуса сплава, выявить характер распределения фаз на разных этапах кристаллизации, рассчитать темп выделения твердой фазы, необходимый для изучения тепловых процессов и анализа формирования усадочных дефектов (см. разд. 4).

Исследованные перитектические сплавы по своему положению на диаграмме состояния и фазовому составу при первичной кристаллизации можно разделить на четыре условные группы (рис. 3.2): вне-

перитектические сплавы ( $C_0 \leq C_H$  или  $C_0 \geq C_B$ ), в которых отсутствует перитектическое превращение, разделяемые на предперитектические ( $C_0 \leq C_H$ ) и постперитектические ( $C_0 \geq C_B$ ) сплавы по своему положению относительно области перитектических сплавов ( $C_H \dots C_B$ ), а также перитектические сплавы ( $C_H < C_0 < C_B$ ), разделяемые на доперитектические ( $C_H < C_0 < C_J$ ) и заперитектические ( $C_J < C_0 < C_B$ ) сплавы по своему положению относительно перитектической точки  $C_J$ :

- группа I ( $C_0 \leq C_H$ ) – сплавы предперитектические, при первичной кристаллизации которых  $L \rightarrow \delta$  выделяется только  $\delta$ -твердый раствор, который в процессе дальнейшего охлаждения претерпевает твердофазное превращение ( $\delta \rightarrow \gamma$ );
- группа II ( $C_H \leq C_0 \leq C_J$ ) – доперитектические сплавы, в которых кристаллизация  $\delta$ -фазы из жидкости охватывает в отличие от сплавов первой группы менее 100 % жидкой фазы; сплавы этой группы дополнительно испытывают перитектическое превращение ( $L + \delta \rightarrow \gamma$ ), которое протекает с избытком  $\delta$ -фазы, поэтому после завершения перитектической кристаллизации происходит твердофазное превращение избыточной  $\delta$ -фазы ( $\delta \rightarrow \gamma$ );
- группа III ( $C_J \leq C_0 \leq C_B$ ) – заперитектические сплавы, при кристаллизации которых происходит выделение из жидкой фазы как  $\delta$ -фазы на первом этапе ( $L \rightarrow \delta$ ), так и  $\gamma$ -фазы на заключительном этапе ( $L \rightarrow \gamma$ ). Это происходит вследствие недостаточного количества первичной  $\delta$ -фазы и неполного протекания перитектического превращения ( $L + \delta \rightarrow \gamma$ ), выраженного в том, что после его завершения остаточная жидкая фаза кристаллизуется с выделением  $\gamma$ -фазы; промежуточное положение между второй и третьей группой занимает перитектический сплав ( $C_0 = C_J$ ), в котором перитектическое превращение ( $L + \delta \rightarrow \gamma$ ) характеризуется максимальной степенью завершенности: сумма количеств израсходованной жидкости и  $\delta$ -фазы точно равно количеству выделившейся  $\gamma$ -фазы;
- группа IV ( $C_0 \geq C_B$ ) – постперитектические сплавы, кристаллизующиеся с образованием  $\gamma$ -твердого раствора.

Изменение геометрии двойной диаграммы состояния при добав-

лении в состав сплава дополнительных компонентов приводит, как видно из рис. 3.2 – 3.3 (на примере тройных систем), к следующему:

- смещению критических точек диаграммы Fe-C относительно исходного положения (точки  $H$ ,  $J$  и  $B$ ) как по концентрации, так и по температуре, при этом температурное смещение носит во всех случаях характер понижения, которое неодинаково для точек  $H$  и  $B$ , вследствие чего перитектическая горизонталь принимает наклонное положение;
- сдвиг точки  $J$  превышает смещение точек  $H$  и  $B$ , в результате возникает новая область  $H'J'B'$  квазибинарной диаграммы состояния, в пределах которой перитектическое превращение, являющееся изотермическим в бинарной системе Fe-C, происходит в интервале температур;
- сдвиг критических точек диаграммы Fe-C относительно исходного положения (точки  $H$ ,  $J$  и  $B$ ) по концентрации может происходить как в сторону уменьшения содержания углерода (при введении Mn, Cr, Ni, Cu), так и в направлении его повышения (при введении Si).

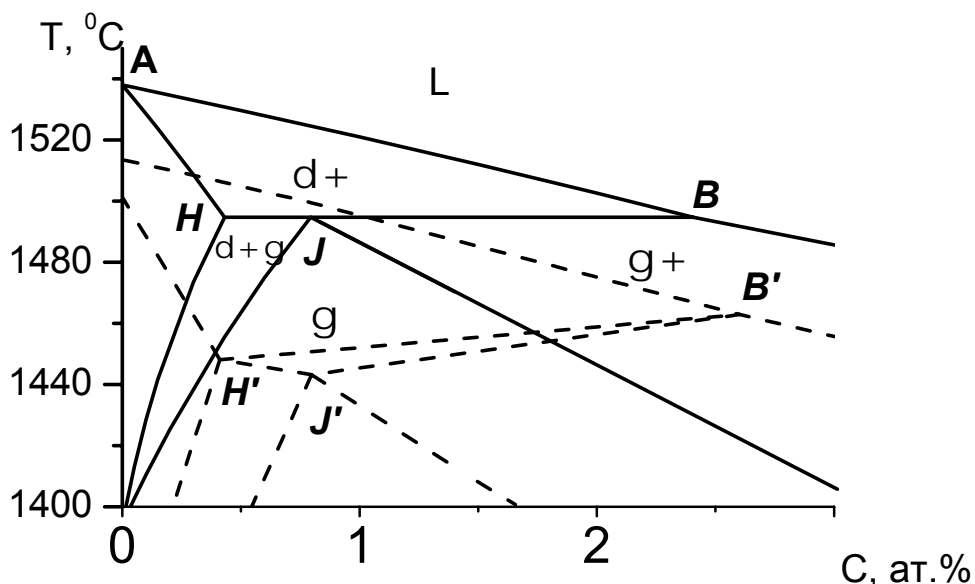


Рис. 3.2. Изменение геометрии и положения критических точек  $H$ ,  $J$  и  $B$  диаграммы состояния Fe-C при добавлении третьего компонента



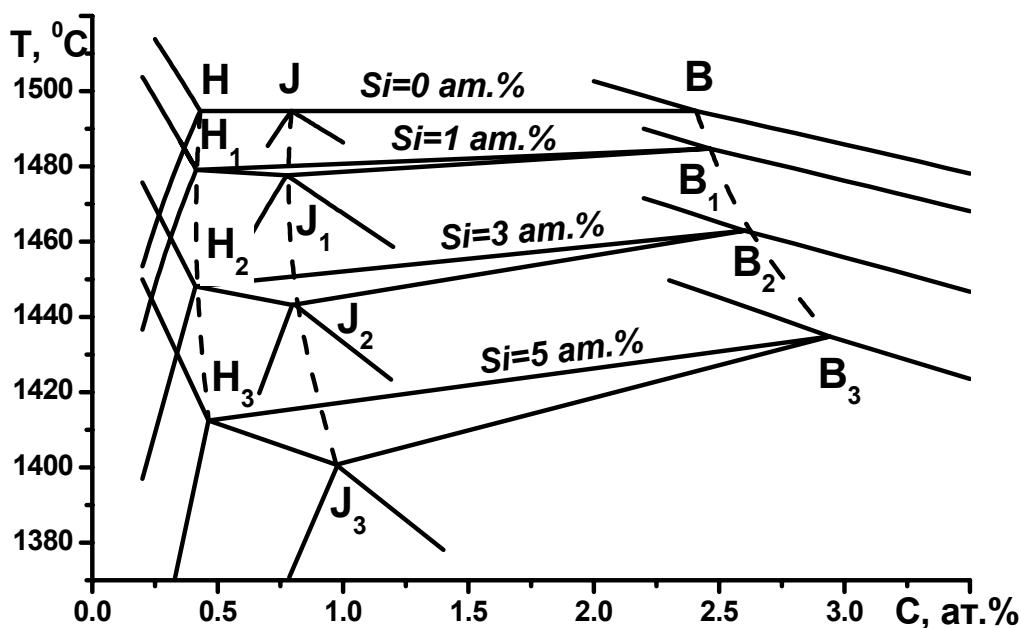


Рис. 3.3. Влияние содержания кремния и углерода в сплавах Fe-C-Si на изменение температур ликвидуса, солидуса и перитектического превращения

Следствием отмеченной деформации геометрии диаграммы состояния являются многочисленные и существенные изменения ряда параметров, характеризующих процесс равновесной кристаллизации:

- изменение критических точек ликвидуса  $t_L$  и солидуса  $t_S$  сплавов, а также соответственное изменение температурного интервала затвердевания  $\Delta t_{LS}$ ; изменение температур начала и конца перитектического превращения относительно перитектической температуры системы Fe-C и появление температурного интервала перитектического превращения  $\Delta t_P$ ;
- отклонение хода концентрации жидкой и твердой фазы в процессе понижения температуры при кристаллизации относительно соответствующих линий ликвидуса и солидуса диаграммы Fe-C;
- изменение количества выделяющейся твердой фазы и остаточной жидкой фазы относительно хода кристаллизации бинарных сплавов Fe-C; соответствующее изменение соотношения между количеством  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз при перитектическом превращении, положения сплава  $C_0$  относительно перитектической точки  $C_J$  и характе-

ра происходящего перитектического превращения (до- или заперитектического);

- изменение темпа выделения твердой фазы и соответствующего темпа выделения теплоты кристаллизации при понижении температуры в процессе кристаллизации в сравнении с бинарным сплавом Fe-C.

Указанные изменения вносят существенные коррективы в характеристики сплавов, в связи с чем был выполнен количественный анализ происходящих при этом изменений важных параметров (см. разд. 3 – в части температурных параметров, разд. 4 – по теплофизическим параметрам). Качественные и количественные особенности хода кристаллизации сплавов различных тройных систем Fe-C- $X_i$  ( $X_i = \text{Si, Mn, Cr}$ ) представлены на рис. 3.4 – 3.8.

Внеперитектические сплавы первой ( $C_0 \leq C_H$ ) и четвертой ( $C_0 \geq C_B$ ) групп, кристаллизующиеся без перитектического превращения, имеют сходный характер выделения твердой фазы, поскольку относятся к сплавам с коэффициентом распределения растворенных компонентов  $k_i < 1$ , т.е. с расходящимися при понижении температуры линиями ликвидуса и солидуса, вследствие чего им присуще снижение темпа выделения твердой фазы  $\partial m/\partial t$  при понижении температуры от ликвидуса к солидусу. Отличаются такие сплавы между собой по величине температурного интервала затвердевания, увеличение которого приводит к снижению темпа выделения твердой фазы, а также по величине параметров  $k_i$  и  $p_i$  диаграммы состояния, которые образуют комплекс  $p_i(1 - k_i)$ , от которого зависит темп кристаллизации на ликвидусе:

$$\mu_{\text{Л}} = \frac{1}{pC_0(1 - k)}$$

поскольку внеперитектические сплавы первой ( $C_0 \leq C_H$ ) и четвертой ( $C_0 \geq C_B$ ) отличаются разной величиной параметров  $k_i$  и  $p_i$  при выделении  $\delta$ - и  $\gamma$ -фазы.

На рис. 3.4 – 3.5 сопоставлен ход кристаллизации характерных сплавов Fe-C-Si третьей ( $C_J \leq C_0 \leq C_B$ ) и четвертой ( $C_J \leq C_0 \leq C_B$ ) групп.

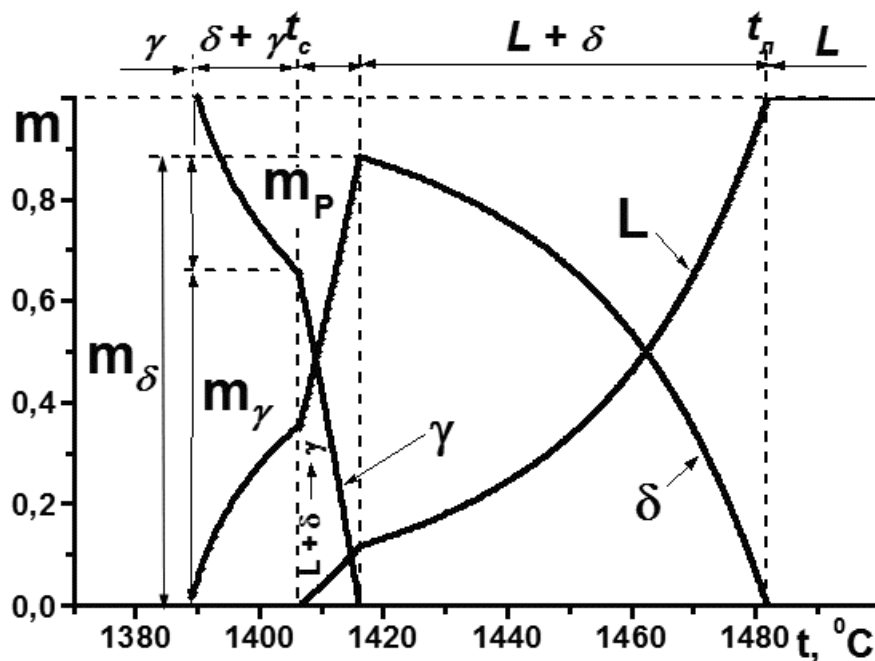


Рис. 3.4. Изменение количества жидкой  $L$ ,  $\delta$ - и  $\gamma$ -фазы при поэтапной кристаллизации доперитектического сплава Fe – 0,78 % ат. C – 5 % ат. Si

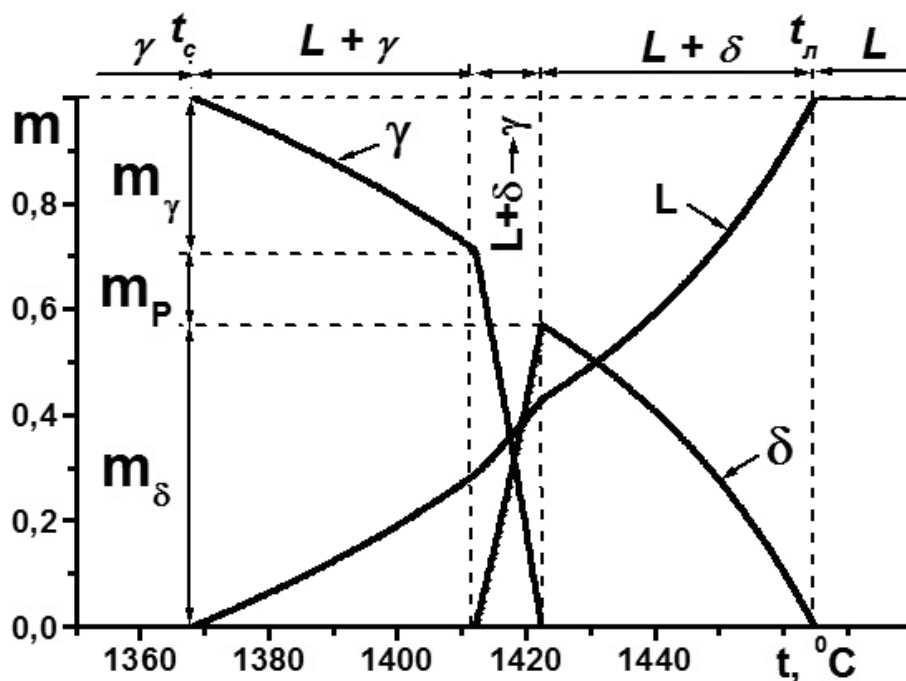


Рис. 3.5. Изменение количества жидкой  $L$ ,  $\delta$ - и  $\gamma$ -фазы при поэтапной кристаллизации заперитектического сплава Fe – 1,6 % ат. C – 5 % ат. Si

В доперитектическом сплаве (рис. 3.4) выделение  $\delta$ -фазы происходит, как было отмечено выше, с высоким темпом кристаллизации

вблизи ликвидуса, который непрерывно уменьшается при понижении температуры вплоть до начала перитектического превращения, когда в результате реакции ( $L + \delta \rightarrow \gamma$ ) количество  $\delta$ -фазы начинает снижаться и появляется  $\gamma$ -фаза, доля которой непрерывно возрастает, пока перитектическое превращение не заканчивается при температуре солидуса с сохранением некоторого избытка остаточной  $\delta$ -фазы. Начало перитектического превращения соответствует моменту, когда изменяющийся состав жидкой фазы достигает концентрации  $C_B$  в точке  $B$  диаграммы состояния (т.  $B'$  на рис. 3.2 для тройной системы). Дальнейшее понижение температуры ниже солидуса сопровождается твердофазным превращением ( $\delta \rightarrow \gamma$ ), темп которого, как можно заметить, непрерывно повышается, поскольку коэффициент распределения углерода  $k_C$  становится больше 1.

Отмеченные особенности выделения  $\delta$ -фазы присущи всем доперитектическим сплавам различных тройных систем (рис. 3.6 – 3.8), при этом повышение содержания легирующих добавок (Si, Mn, Cr) вызывает значительное снижение температур ликвидуса и перитектики (совпадающей с солидусом), некоторое расширение температурного интервала перитектического превращения, а также изменение количества  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз, знак и величина которого зависят от сдвига критических точек  $H$ ,  $J$  и  $B$  диаграммы состояния.

В заперитектическом сплаве (рис. 3.5) выделение  $\delta$ -фазы происходит с теми же особенностями, которые были отмечены выше для доперитектического сплава, т.е. с уменьшением темпа кристаллизации при понижении температуры. В результате перитектической реакции ( $L + \delta \rightarrow \gamma$ ) количество  $\delta$ -фазы к моменту завершения перитектического превращения снижается до нуля при сохранении избыточной жидкой фазы, вследствие чего ее кристаллизация продолжается с выделением  $\gamma$ -фазы, доля которой непрерывно возрастает до температуры солидуса.

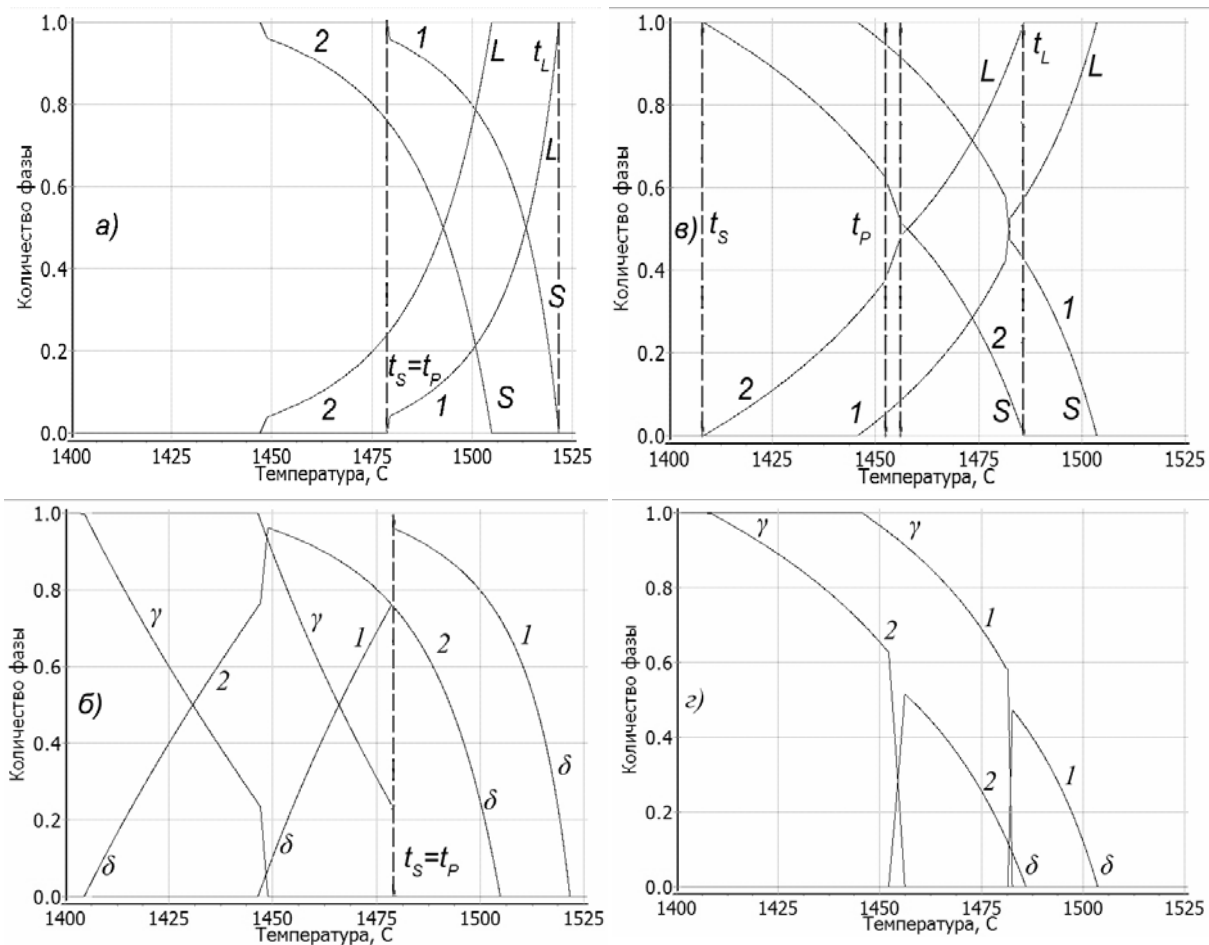


Рис. 3.6. Изменение количества твердой  $S$  и жидкой  $L$  фазы ( $a, в$ ), а также  $\delta$ - и  $\gamma$ - фаз ( $б, з$ ) доперитектических ( $a, б$ ) и заперитектических ( $в, з$ ) сплавов системы Fe-C-Si в зависимости от температуры  
 $a, б$ ) C = 0,5 %; Si = 1 % (1); Si = 3 % (2);  
 $в, з$ ) C = 1,5 %; Si = 1 % (1); Si = 3 % (2)

Указанные особенности характерны для всех заперитектических сплавов различных тройных систем (рис. 3.6 – 3.8). Увеличение в них содержания легирующих компонентов (Si, Mn, Cr и др.) вызывает значительное снижение температур ликвидуса, перитектики и солидуса, расширение температурного интервала перитектического превращения, а также изменение количества  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз, и, соответственно, интенсивности протекания перитектического превращения. Характер этих изменений зависит от направления и величины концентрационного сдвига критических точек  $H, J$  и  $B$  диаграммы состояния.

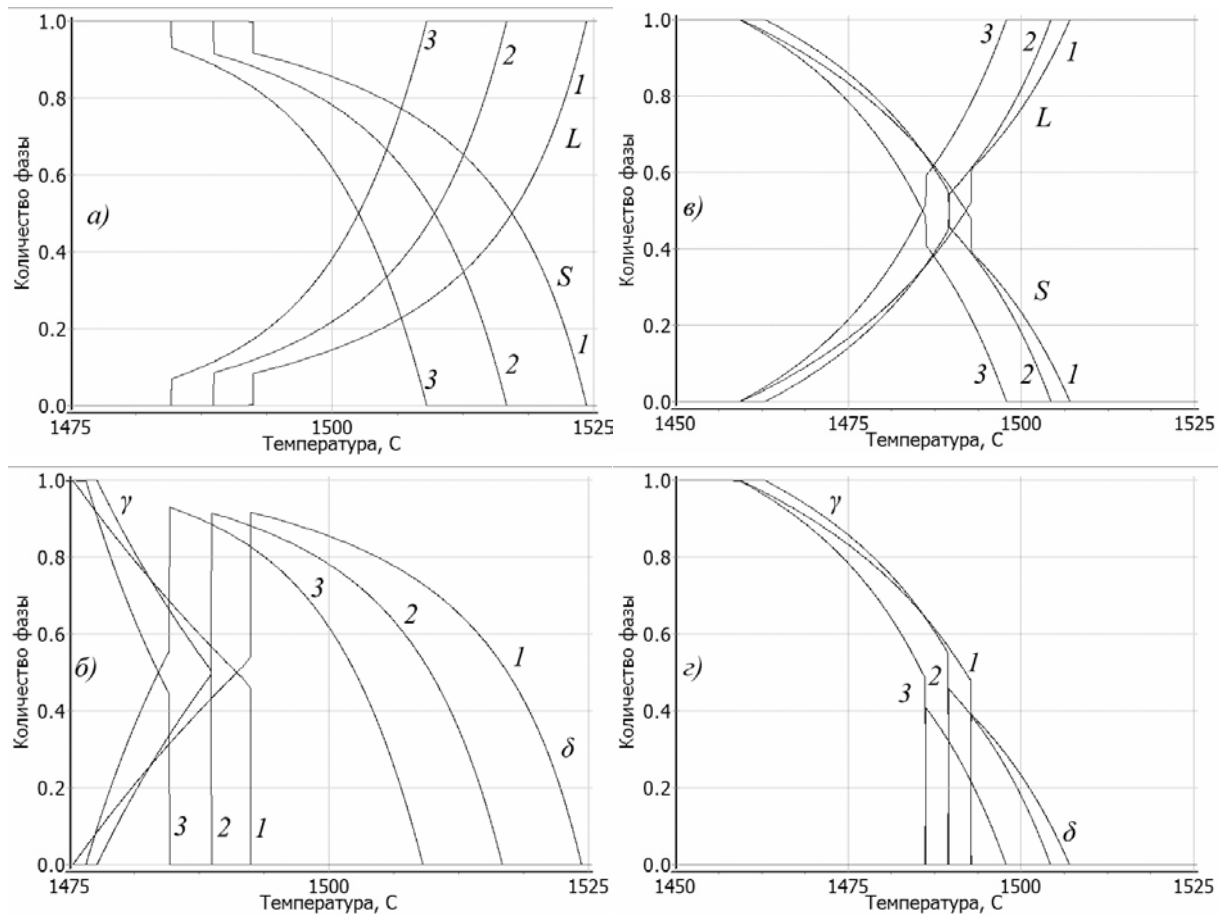


Рис. 3.7. Изменение количества твердой  $S$  и жидкой  $L$  фазы ( $a, в$ ), а также  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз ( $б, г$ ) доперитектических ( $a, б$ ) и заперитектических ( $в, г$ ) сплавов системы Fe-C-Mn в зависимости от температуры:

- ( $a, б$ ): C = 0,52 %; Mn = 1 % (1);
- C = 0,38 %; Mn = 3 % (2);
- C = 0,24 %; Mn = 5 % (3);
- ( $в, г$ ): C = 1,5 %; Mn = 1 % (1);
- C = 1,5 %; Mn = 3 % (2);
- C = 1,5 %; Mn = 5 % (3)

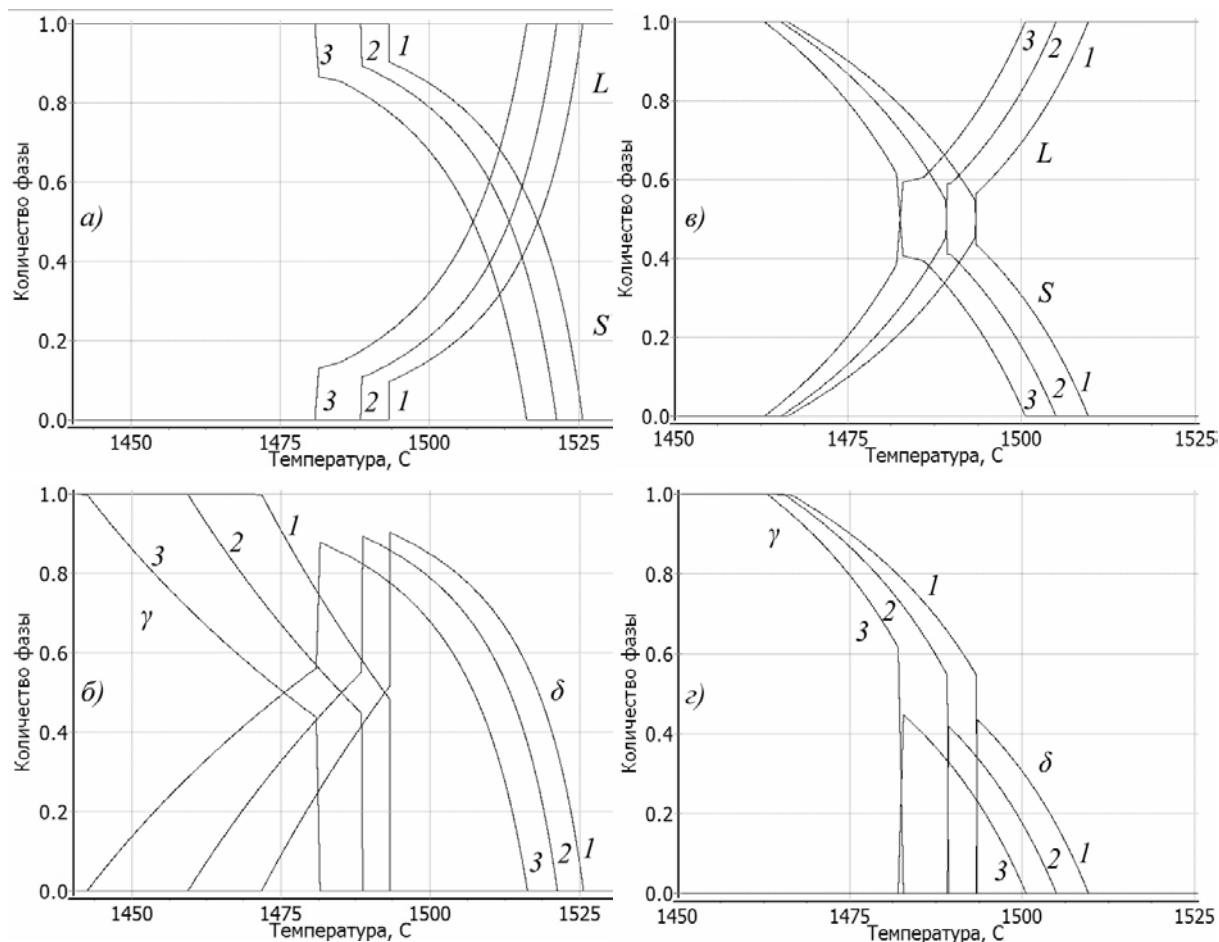


Рис. 3.8. Изменение количества твердой  $S$  и жидкой  $L$  фазы ( $a, в$ ), а также  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз ( $б, г$ ) доперитектических ( $a, б$ ) и заперитектических ( $в, г$ ) сплавов системы Fe-C-Cr в зависимости от температуры:  
 $a, б$ ) C = 0,6 %; Cr = 1 % (1); Cr = 3 % (2); Cr = 5 % (3);  
 $в, г$ ) C = 1,5 %; Cr = 1 % (1); Cr = 3 % (2); Cr = 5 % (3)

### 3.3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА (ЧУГУНОВ)

На основе сформированной термодинамической модели сплавов Fe-C-Si и рассчитанной геометрии поверхности ликвидуса проведен анализ хода кристаллизации эвтектического сплава Fe-C-Si с 8 % ат. углерода и 5 % ат. кремния. Анализ выполнен для условий равновесной и нормальной неравновесной (по Шейлю) кристаллизации. Для более детального рассмотрения особенностей кристаллизации сплава на рис. 3.9 приведены в сравнении зависимости состава фаз, коэффициен-

тов распределения и температуры от количества выделившейся твердой фазы и ход кристаллизации в равновесных и неравновесных условиях.

Кристаллизация сплава (рис. 3.9) в равновесных условиях происходит в два этапа. На первом этапе из расплава выделяется первичная фаза – аустенит (участок  $OB$  на рис. 3.9,  $e$ ), в котором по мере увеличения количества твердой фазы изменяется концентрация  $C$  и  $Si$  (рис. 3.9,  $a, б$ ). При этом происходит накопление  $C$  в жидкости (рис. 3.9,  $a$ ), причем коэффициент распределения несколько возрастает, оставаясь меньшим единицы (рис. 3.9,  $в$ ). Содержание  $Si$  в жидкости растет до 28 % твердой фазы, а затем начинает снижаться (рис. 3.9,  $б$ ), что вызвано существенной скоростью роста коэффициента распределения от значения 0,83 до 1,2 (рис. 3.9,  $з$ ) и кристаллизацией аустенита, более богатого  $Si$ , чем жидкость. Выделение 82 % первичного аустенита происходит при плавном снижении температуры со значения 1320 °C до 1167 °C (рис. 3.9,  $д$ ). При достижении составом жидкости тальвега двойной эвтектики (точка  $B$  на рис. 3.9,  $e$ ) совместно с аустенитом начинает выделяться графит, что происходит при практически неизменном составе фаз (рис. 3.9,  $a, б$ ), значений коэффициентов распределения (рис. 3.9,  $в, з$ ) и температуры (рис. 3.9,  $д$ ). Заканчивается кристаллизация сплава в точке  $C$  (рис. 3.9,  $e$ ) на линии двойной эвтектики к моменту полного исчезновения жидкой фазы.

Накопление компонентов в жидкости при неравновесной кристаллизации сплава (штриховые линии  $OB'C'$  на рис. 3.9) приводит к более резкому снижению температуры (рис. 3.9,  $д$ ) и росту коэффициентов распределения компонентов (рис. 3.9,  $в, з$ ), выделению первичного аустенита, более богатого  $C$  и  $Si$ , чем в равновесных условиях (рис. 3.9,  $a, б$ ). При этом уменьшается количество выделившегося первичного аустенита (на 22 %) и происходит соответствующее увеличение в структуре количества двойной эвтектики. Наблюдается большая неоднородность в распределении  $Si$  в аустените двойной эвтектики: более богатыми  $Si$  кристаллизуются начальные выделения, в дальнейшем происходит резкое уменьшение  $x_{Si}$  в аустените двойной эвтектики, что

80



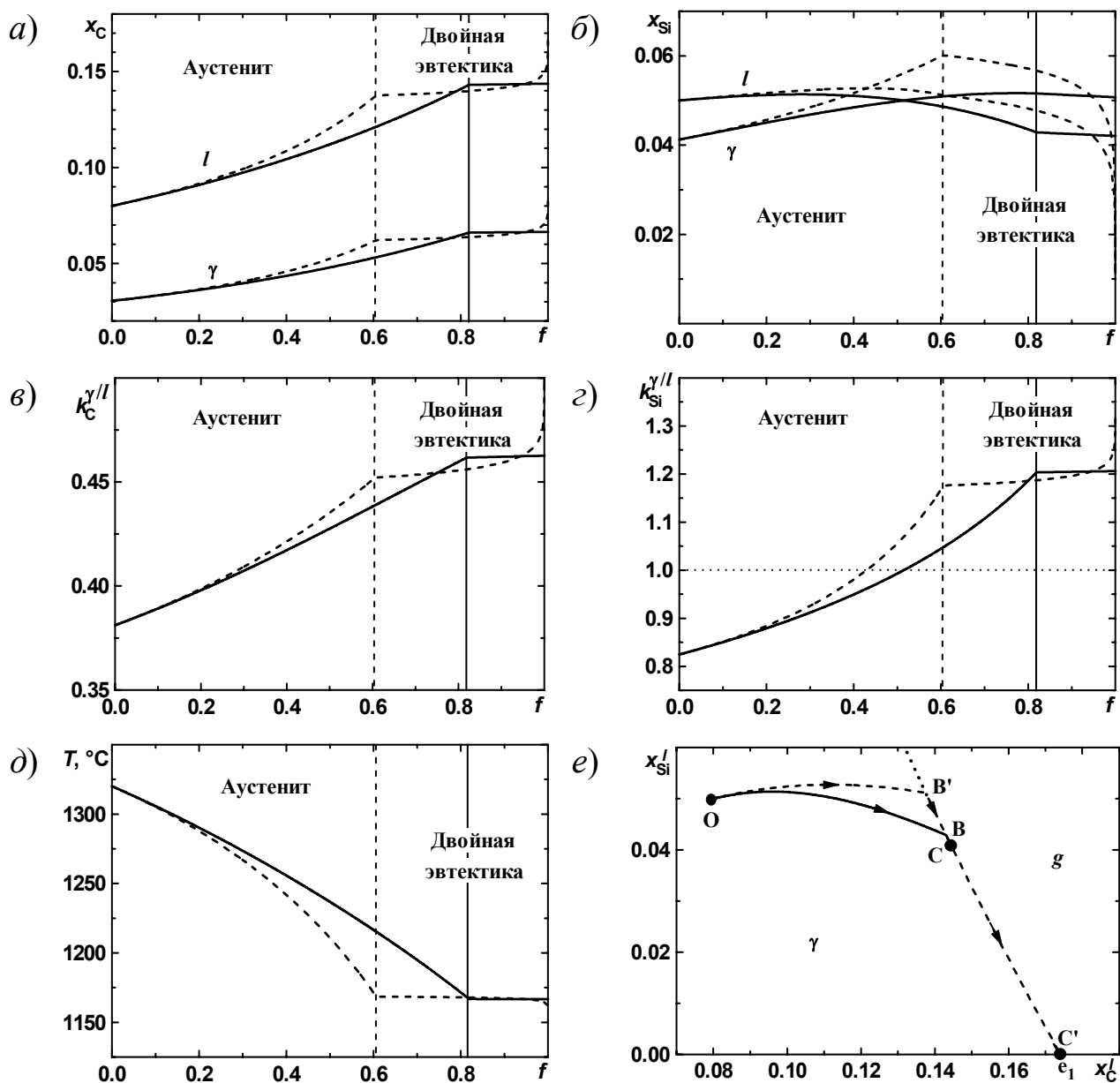


Рис. 3.9. Изменение состава фаз  $x_C$  и  $x_{Si}$  (а, б), коэффициентов распределения  $k_C$  и  $k_{Si}$  (в, г) и температуры (д), а также ход кристаллизации сплава в проекции на поверхность ликвидуса (е) при равновесной (сплошные линии) и неравновесной (штриховые линии) кристаллизации сплава Si1 системы Fe-C-Si (8 % ат. C, 5 % ат. Si).

Пунктирные линии – тальвеги трехфазных превращений.

O – исходный состав сплава; B (B') – начало кристаллизации эвтектики; C (C') – окончание кристаллизации сплава, концентрация компонентов в графите условно не показана

связано с обеднением этим компонентом жидкости (рис. 3.9, б). При таком изменении концентрации Si идет накопление C в жидкости и аустените (рис. 3.9, а), в результате при кристаллизации последних порций жидкости резко снижается температура до значения эвтектической точки в двойной системе Fe-C (рис. 3.9, д), и сплав заканчивает свою кристаллизацию при этой температуре в точке C' (рис. 3.9, е). Двойной эвтектики Fe-C образуется менее 0,001 %.

При неравновесной кристаллизации возникает значительное различие по концентрации компонентов в твердой фазе в начале и при окончании ее кристаллизации, т.е. развивается ликвационная неоднородность распределения элемента в твердой фазе. При неравновесной кристаллизации первичного аустенита наблюдается значительная ликвация растворенных в нем элементов.

Кристаллизация сплава начинается с выделения аустенита, который характеризуется прямой микроликвацией Si, т.е. осевые зоны дендритных ветвей оказываются обедненными Si по сравнению с периферийными (рис. 3.9, б). Это является следствием того, что кристаллизация сплава начинается при значениях коэффициента распределения, меньших единицы, и происходит с его значительным увеличением вплоть до значений 1,05...1,2. При эвтектической кристаллизации сплава Si обогащает начальные участки эвтектического аустенита, т.е. характеризуется обратной микроликвацией. «Двойная» ликвация Si (сплав Si1) была обнаружена экспериментально Я.Н. Малиночкой [10].

### **3.4. СВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТА С ИЗМЕНЕНИЕМ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ**

*Температура аустенито-графитной эвтектики.* При исследовании взаимосвязи коэффициента распределения малого количества (1 % ат.) третьего компонента между аустенитом и жидкостью  $k_X^{\gamma/l}$  с изменением температуры аустенито-графитной эвтектики для десяти тройных систем Fe-C- $X_i$  ( $X_i = Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Si, V, W$ ) по-

лучена простая линейная зависимость (рис. 3.10, *a*):

$$\Delta T_e^g = 14,38k_X^{\gamma/l} - 15,74; (r_0 = 0,999). \quad (3.8)$$

При эвтектической температуре в двойной системе Fe-C в равновесии находятся аустенит, жидкость и графит, при этом  $\mu_{\text{Fe}}^\gamma = \mu_{\text{Fe}}^l$  и  $\mu_{\text{C}}^\gamma = \mu_{\text{C}}^l = \mu_{\text{C}}^g$  (рис. 3.11, *a*).

Рассмотрим постадийно (гипотетически) поведение термодинамических характеристик фаз при введении в сплав Fe-C третьего компонента. При неизменной температуре равновесия это приводит к уменьшению энергии Гиббса аустенита и жидкости (с учетом того, что графит не растворяет примесей). Добавка в сплав Si, Cu, Ni сильнее уменьшает энергию Гиббса аустенита (рис. 3.11, *б*), а Cr, Mn, P, Mo, W, V, Co – жидкости (рис. 3.11, *з*).

Такой характер изменения энергии Гиббса обуславливает направление перераспределения элемента между жидкостью и аустенитом: компонентом насыщается та фаза, энергия Гиббса которой от добавки элемента уменьшается сильнее, что приводит к уменьшению энергии Гиббса всей системы. Это определяет величину коэффициента распределения компонента между фазами ( $k_X > 1$  или  $k_X < 1$ ). Важно отметить, что большее относительное изменение энергии Гиббса аустенита и жидкости приводит к большему различию концентрации в них третьего компонента (рис. 3.10, *a*), т.е. увеличению разности  $|k_X - 1|$ .

Перераспределение третьего компонента происходит до достижения равенства  $\mu_X^\gamma = \mu_X^l$ , т.к. движущей силой диффузии является разность химических потенциалов компонента в фазах.

В результате перераспределения введенного третьего компонента между фазами изменяются химические потенциалы  $\mu_{\text{C}}^\gamma$  и  $\mu_{\text{C}}^l$  и нарушаются равенства  $\mu_{\text{Fe}}^\gamma = \mu_{\text{Fe}}^l$  и  $\mu_{\text{C}}^\gamma = \mu_{\text{C}}^l = \mu_{\text{C}}^g$ . Если восстановление равенств  $\mu_{\text{Fe}}^\gamma = \mu_{\text{Fe}}^l$  и  $\mu_{\text{C}}^\gamma = \mu_{\text{C}}^l$  возможно (частично) за счет диффузии, то равенство  $\mu_{\text{C}}^l = \mu_{\text{C}}^g$  может быть вновь достигнуто только при изменении температуры. Для элементов с  $k_X > 1$  оказывается, что  $\mu_{\text{C}}^l > \mu_{\text{C}}^g$  (рис. 3.11, *б*), а при  $k_X < 1$  будет  $\mu_{\text{C}}^l < \mu_{\text{C}}^g$  (рис. 3.11, *з*).

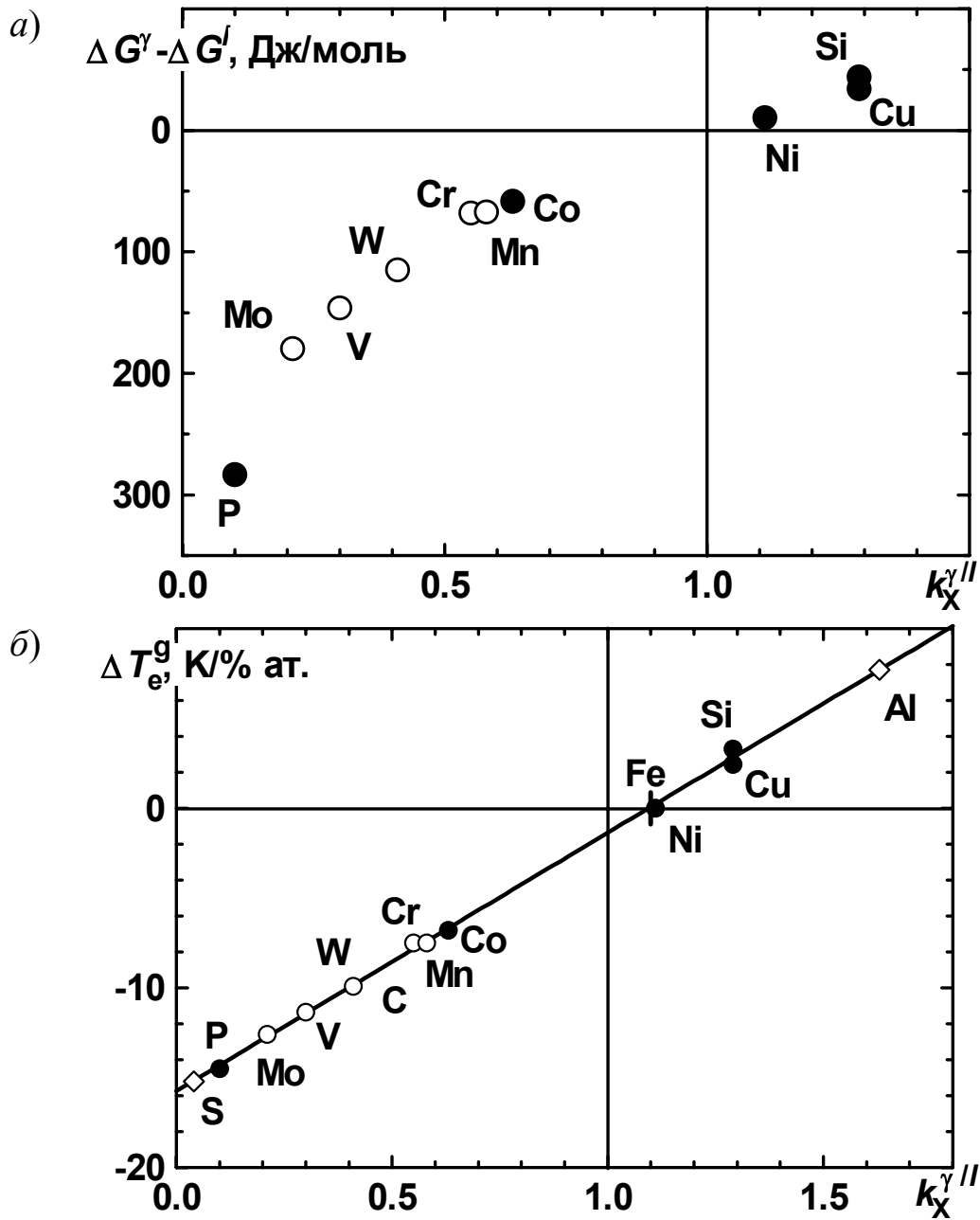


Рис. 3.10. Связь коэффициента распределения компонентов чугуна между аустенитом и жидкостью с относительным изменением энергии Гиббса фаз (а) и температурой аустенито-графитной эвтектики (б) при введении до 1 % ат. третьего компонента в бинарный сплав Fe-C

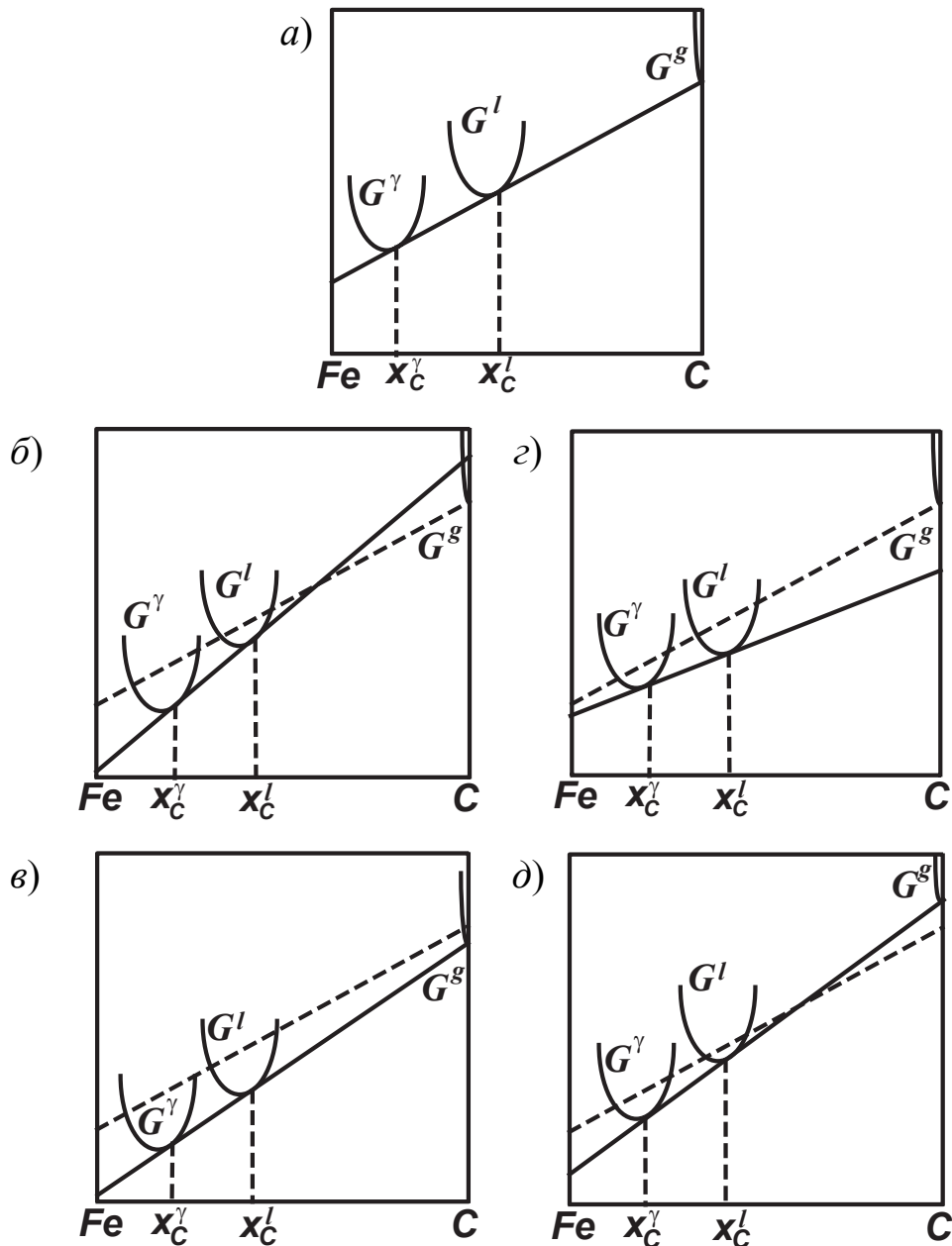


Рис. 3.11. Схема изменения энергии Гиббса фаз при добавке к сплаву Fe-C (a) элемента с  $k_X > 1$  (б, в) или  $k_X \leq 1$  (г, д). Наклонная пунктирная линия показывает положение касательной на рис. (a)

Такие соотношения между химическими потенциалами углерода в фазах диктуют изменение температуры эвтектического превращения (при повышении температуры энергия Гиббса понижается, при снижении температуры – возрастает). Следовательно, для элементов с  $k_X > 1$

температура эвтектического превращения должна повыситься, а с  $k_X < 1$  – понизиться. При таком изменении температуры будут изменяться составы фаз, что в конечном итоге приведет к выполнению условий равновесия фаз при наличии третьего компонента (рис. 3.11, в, д).

Поддержание равенства (3.8) говорит о пропорциональности противоположных влияний температуры и диффузии на энергию Гиббса фаз: чем в большей степени происходит перераспределение компонентов между фазами, тем большее изменение температуры требуется для его «компенсации», т.е. для установления нового равновесия.

Рассмотрение рис. 3.10, б позволяет обнаружить три особые точки полученной линейной зависимости (3.8).

Точка, в которой  $\Delta T_e^g = 0$ , отвечает случаю такого изменения энергии Гиббса фаз  $\gamma$  и  $l$ , что для восстановления равновесия не требуется изменения температуры. Необходимо особо отметить, что эта точка (отмечена на рис. 3.10 вертикальной чертой) отвечает коэффициенту распределения Fe ( $k_{Fe}^{\gamma/l} = 1,1$ ). Следовательно, влияние элемента на температуру эвтектического превращения определяется изменением характера взаимодействия атомов введенного третьего элемента с Fe и C по сравнению с теми атомами Fe, которые были на месте третьего компонента, поскольку его растворение можно трактовать, как замещение части атомов Fe атомами третьего компонента. Поэтому близость расположения точки, отвечающей влиянию Ni, к рассматриваемой точке  $\Delta T_e^g = 0$  не является случайной, поскольку никель является элементом – химическим аналогом Fe (одним из элементов триады железа), образующим с Fe непрерывные растворы в твердом и жидком состоянии. Однако окончательный вывод о справедливости этой гипотезы можно будет сделать после уточнения положения Co на рассматриваемой зависимости, т.к. сдвиг температуры аустенито-графитной эвтектики, полученный по данным термодинамического моделирования, противоположен найденному экспериментально влиянию, а Co по свойствам так же, как и Ni, близок к Fe.

Элемент, расположенный в точке с координатой  $k^{\gamma/l} = 1$ , одинаково уменьшает энергию Гиббса аустенита и жидкости (уже за счет конфигурационной энтропии), разность их относительного изменения равна нулю (рис. 3.10, *a*). Для такого элемента реализуется случай, представленный на рис. 3.11, *z*. Следовательно, для восстановления равновесия температура эвтектики при добавке такого элемента должна уменьшаться. Ни один из рассмотренных элементов таких свойств не проявляет.

Положение точки с  $k^{\gamma/l} = 0$  определяет максимально возможное уменьшение температуры аустенито-графитной эвтектики каким-либо элементом, которое в соответствии с (3.8) составляет примерно – 16 К. Близкие значения температурного влияния (–18...–19 К) имеют Ti и В при  $k^{\gamma/l} = 0,04...0,06$ .

Теоретическое исследование влияния малой добавки третьего элемента на изменение температуры эвтектики [6] для случая, когда одна из фаз имеет постоянный состав, дает:

$$\Delta T_e^g = \frac{RT_e^2}{\Delta H_e} \frac{1}{k_{Fe}^{\gamma/l}} \left( k_X^{\gamma/l} - k_{Fe}^{\gamma/l} \right), \quad (3.9)$$

где  $\Delta H_e$  – изменение энтальпии при кристаллизации бинарной эвтектики. Для аустенито-графитной эвтектики ее значение равно 11,2 кДж/моль (см. разд. 4), тогда множитель перед скобками в (3.9) равен 13,73 К/% ат., что хорошо согласуется с полученным в (3.8) значением 14,38 К/% ат. (различие составляет менее 5 %).

Дальнейшая проверка полученного результата проведена путем расчета при дополнительном увеличении концентрации третьего компонента, а также при расчете с применением (3.8) величины сдвига температуры аустенито-графитной эвтектики в многокомпонентных системах.

Изменение концентрации третьего компонента от 1 до 5 % ат. приводит к некоторому смещению положения точек, отвечающих этим элементам (рис. 3.12). Однако это смещение не превосходит для всех рассмотренных элементов  $\pm 1,5$  К. Следовательно, обнаруженная взаи-

мосвязь сохраняется в случае многокомпонентных систем с содержанием элементов до 5 % ат.

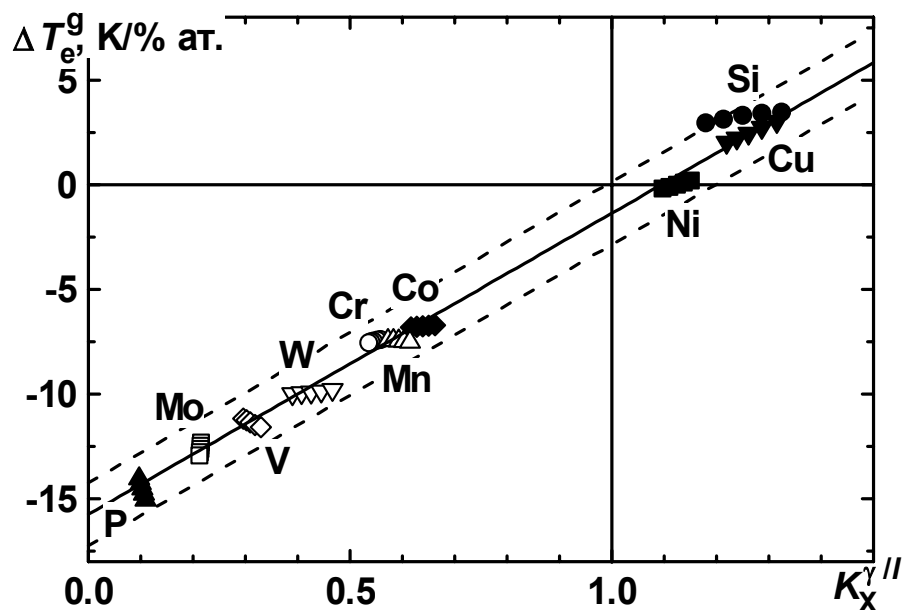


Рис. 3.12. Расположение точек для компонентов чугуна относительно линии (3.8) при изменении содержания третьего элемента в пределах 0...5 % ат

*Температура ледебуритной эвтектики.* Первоначально изменение температуры ледебуритной эвтектики рассчитывали для компонентов, которые не растворяются в цементите (Si, Cu, P). Расчетные значения  $\Delta T_e^c$  хорошо укладываются на прямую (рис. 3.13, а)

$$(\Delta T_e^c)^{\gamma//} = 7,32k_X^{\gamma//} - 15,52; (r_0 = 0,999). \quad (3.10)$$

Этот результат хорошо согласуется с высказанными выше положениями о характере влияния на энергию Гиббса фаз взаимосвязи перераспределения компонентов (между аустенитом и жидкостью) с температурой.

При рассмотрении влияния компонентов, растворяющихся в цементите, требуется учесть их перераспределение между жидкостью и цементитом. Связь влияния температуры и перераспределения компонентов между аустенитом и жидкостью на энергию Гиббса фаз будет хорошо обоснована, если она выполняется и для растворяющихся в цементите компонентов. На основе полученных по результатам термодинамического



моделирования значений  $k_X^{\gamma/l}$  для таких элементов по (3.10) рассчитан вклад перераспределения между аустенитом и жидкостью  $(\Delta T_e^c)^{\gamma/l}$ . Разность  $\Delta T_e^c$  и  $(\Delta T_e^c)^{\gamma/l}$ , построенная на рис. 3.13, б, прямо пропорциональна  $k_X^{c/l}$  с коэффициентом пропорциональности 8,32 (коэффициент корреляции составляет 0,999).

Следовательно, вне зависимости от того, растворяется компонент в цементите или нет, для сдвига температуры ледебуритной эвтектики выполняется соотношение

$$\Delta T_e^c = 7,32k_X^{\gamma/l} + 8,31k_X^{c/l} - 15,52. \quad (3.11)$$

Результаты расчета  $\Delta T_e^c$  по (3.11) отклоняются от данных термодинамического моделирования не более, чем на  $\pm 0,3$  К.

Важно отметить, что соотношение (3.11) также выполняется для чистого Fe ( $k_{Fe}^{\gamma/l} = 1,1$ ;  $k_{Fe}^{c/l} = 0,91$ ;  $\Delta T_e^c = 0$ ). Следовательно, гипотеза об определяющем влиянии относительного изменения характера взаимодействия компонентов при замещении части атомов Fe атомами третьего компонента и в этом случае находит свое подтверждение.

На основе теоретического изучения влияния малой добавки третьего элемента на температуру эвтектики [6] получена следующая зависимость

$$\Delta T_e^c = \frac{RT_e^2}{\Delta H_e} \left( 1 - f^c k_X^{c/l} - f^\gamma k_X^{\gamma/l} \right), \quad (3.12)$$

где  $\Delta H_e$  – изменение энтальпии при кристаллизации бинарной эвтектики. Для ледебуритной эвтектики ее значение равно 11,6 кДж/моль (см. разд. 4). Тогда множитель перед скобками (предельное уменьшение температуры ледебуритной эвтектики) в (3.12) равен  $-4,48$  К/% ат., что хорошо согласуется с полученным в (3.11) значением  $-15,52$  К/% ат. (различие составляет менее 7 %). Для случая, когда доли цементита и жидкости мало изменяются при добавке третьего компонента, можно записать выражение

$$\Delta T_e^c = \frac{RT_e^2}{\Delta H_e} f^c (k_{Fe}^{c/l} - k_X^{c/l}) + \frac{RT_e^2}{\Delta H_e} f^\gamma (k_{Fe}^{\gamma/l} - k_X^{\gamma/l}). \quad (3.13)$$

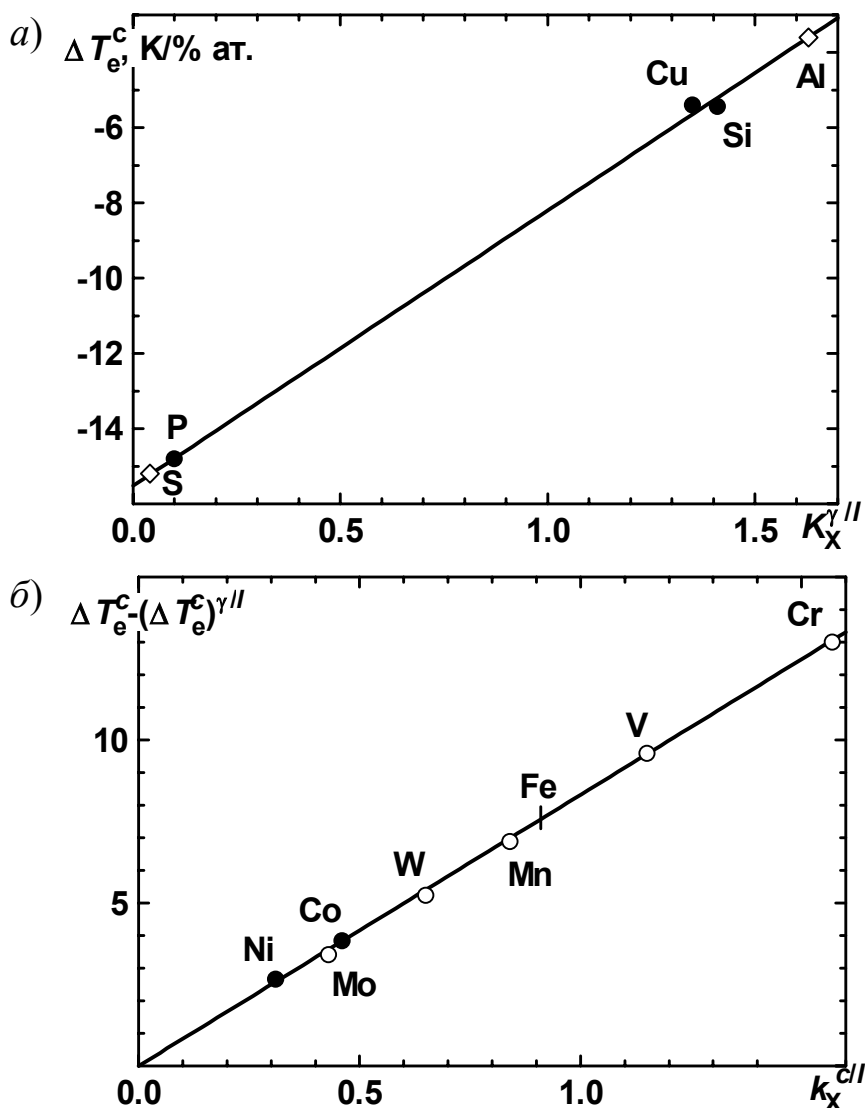


Рис. 3.13. Влияние компонентов чугуна, растворяющихся (а) и не растворяющихся (б) в цементите, на температуру ледебуритной эвтектики

Коэффициенты перед скобками (3.13) также хорошо согласуются с полученными в формуле (3.11) (погрешность не превосходит 8 %). Соотношения (3.9) и (3.13) математически обосновывают выполнение равенств (3.8) и (3.11) для железа и могут служить для доказательства выдвинутой выше гипотезы.

Полученные уравнения связи позволяют оценить склонность чугуна заданного химического состава к графитизации, определяемую характером перераспределения компонентов между фазами, через их

влияние на интервал между температурами эвтектик по (3.8) и (3.11)

$$\Delta T_e = T_e^g - T_e^c = 14,38(k_X^{\gamma/l})^g - 7,32(k_X^{\gamma/l})^c - 8,31k_X^{cl} + 4,75.$$

Эта оценка, конечно, не исключает необходимости учета других факторов, влияющих на графитизацию [4]. Полученные количественные соотношения оценивают влияние компонентов чугуна на температуры стабильной и метастабильной эвтектик и на температурный интервал между ними, непосредственно связанный со склонностью чугуна к графитизации или отбелу. Сведения о влиянии элементов на эвтектическую температуру, которая представляет собой температуру солидуса для тройных эвтектических сплавов, позволяют перейти к анализу влияния элементов на температурный интервал кристаллизации.

## 4. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ

### 4.1. ЭНТАЛЬПИЙНЫЙ РАСЧЕТ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

Анализ тепловых процессов при кристаллизации сплава необходим в связи с наличием весьма ограниченных и рассеянных сведений о тепловых свойствах сплавов, без знания которых становится невозможным адекватное моделирование процессов получения и обработки материалов и изделий из них. Вместе с тем, сравнительный анализ теплофизических параметров на различных этапах процесса кристаллизации в совокупности с экспериментальными данными выступает как дополнительный метод физико-химического анализа кристаллизации сплавов в зависимости от геометрии диаграммы состояния и изменения положения сплава на ней.

Энтальпию многокомпонентного сплава в процессе его многофазной кристаллизации описывают выражением

$$H = \sum_{\varphi=2}^{\Phi} f^{\varphi} H^{\varphi} + \left( 1 - \sum_{\varphi=2}^{\Phi} f^{\varphi} \right) H^l, \quad (4.1)$$

где  $f^{\varphi}$  – атомная доля выделившейся из расплава фазы  $\varphi$ ;  $H^{\varphi}$  и  $H^l$  – энтальпия твердой фазы  $\varphi$  и жидкости  $l$  соответственно;  $\Phi$  – общее число фаз в системе на данном этапе кристаллизации. Атомные доли фаз связаны соотношением

$$\sum_{\varphi=1}^{\Phi} f^{\varphi} = 1,$$

которое учтено в (4.1) при расчете доли жидкой фазы ( $\varphi = 1$ ).

Теплоту кристаллизации  $Q(T)$ , выделяющуюся при изменении температуры сплава от ликвидуса  $T_L$  до температуры  $T$ , определяют по соотношению

$$Q(T) = \int_{T_L}^T \frac{\partial H}{\partial T} (-dT) = \int_{T_L}^T \left[ \sum_{\varphi=2}^{\Phi} (H^l - H^\varphi) \frac{\partial f^\varphi}{\partial T} \right] dT + [H^l(T_L) - H^l(T)] + \int_{T_L}^T \left[ \sum_{\varphi=2}^{\Phi} f^\varphi \frac{\partial}{\partial T} (H^l - H^\varphi) \right] dT. \quad (4.2)$$

В выражении (4.2) первое слагаемое определяет вклад в  $Q$  эффекта превращения жидкой фазы в твердую, который обычно называют скрытой теплотой кристаллизации ( $L$ ). Второе слагаемое представляет количество тепла, которое выделялось бы при неизменном количестве жидкой фазы в результате охлаждения жидкого сплава в интервале температур  $T_L - T$ . Постепенное замещение жидкости твердыми фазами, имеющими иную энтальпию, требует внесения во второе слагаемое соответствующей поправки, определяемой третьим слагаемым. Следовательно, в совокупности второе и третье слагаемые дают физическую составляющую  $Q_\Phi$  теплоты кристаллизации сплава. Дополнительно требуется учесть скачкообразное изменение энтальпии при неинвариантных превращениях ( $L_n$ ). Таким образом, выделение теплоты кристаллизации сплава записали в виде

$$Q = L + Q_\Phi + L_n,$$

что позволяет не только рассчитать полную теплоту кристаллизации сплава (при  $T = T_S$ ), но и выявить вклад в нее тепловых эффектов различных процессов.

Теплоемкость сплава при постоянном давлении  $c_p$  рассчитывают как производную от его энтальпии  $H$  по температуре  $T$ :

$$c_p = \partial H / \partial T, \quad (4.3)$$

что позволяет учитывать аномальное изменение  $c_p$  в процессе кристаллизации. Энтальпию фазы  $\varphi$  рассчитывают на основе известной температурной зависимости энергии Гиббса

$$H^\varphi = G^\varphi - T(\partial G^\varphi / \partial T),$$

которая при постоянном давлении описывается функцией состава и температуры на основе модели субрегулярных растворов (см. разд. 1.1.2).

Для осуществления физико-химического анализа процесса кристаллизации сплава и определения значений теплофизических параметров выделяющихся при этом фаз (скрытая теплота кристаллизации, удельная теплоемкость, температурные границы выделения и т.д.) необходимо определить количество и равновесный состав фаз, которые выделяются из жидкости с заданной начальной концентрацией компонентов при кристаллизации.

Важным преимуществом названной процедуры является возможность совместного исследования хода процесса кристаллизации по изменению количества и состава выделяющихся фаз в сопоставлении с выделением теплоты фазовых превращений как для стабильных, так и для метастабильных фаз, для которых проведение прямых калориметрических измерений затруднительно. На основе учета полного или частичного подавления диффузионных процессов в твердой фазе [11] оцениваются влияние неравновесного характера кристаллизации на изучаемые теплофизические параметры и возможность выделения неравновесных фаз.

## **4.2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРИТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

### **4.2.1. Энтальпия и теплоемкость фаз**

Использование результатов термодинамических расчетов дает возможность исследования хода процесса кристаллизации по изменению количества и состава образующихся фаз в соответствии с выделением теплоты фазовых превращений, для которых затруднительно проведение прямых калориметрических измерений.

В качестве характерного сплава, для которого рассмотрена взаимосвязь химического состава сплава (положения на диаграмме состояния) с характером процесса кристаллизации и изменения энтальпии, представлен доперитектический сплав Fe-C-Cr с содержанием хрома 1 % ат. (рис. 4.1).

Изменение энтальпии сплава, находящегося в жидком состоянии, в

зависимости от температуры носит прямолинейный характер. При достижении температуры ликвидуса начинается выделение первичной  $\delta$ -фазы, сопровождаемое перераспределением углерода и остальных элементов в расплаве.

Рассматриваемый доперитектический сплав Fe-0,6 % ат. С-1 % ат. Сг (рис. 4.1), относящийся ко II группе сплавов (разд. 3), кристаллизуется в интервале температур (1525...1493 °С), включающем два этапа кристаллизации:  $L \rightarrow \delta$  и  $L + \delta \rightarrow \gamma$ . Перитектическое превращение  $L + \delta \rightarrow \gamma$  протекает практически при постоянной температуре (1493 °С), за ним происходит твердофазное превращение  $\delta \rightarrow \gamma$  (в интервале температур 1493...1469 °С) с последующим охлаждением твердой  $\gamma$ -фазы.

Изменение энтальпии с понижением температуры при первичной ( $L \rightarrow \delta$ ) и вторичной (твердофазное превращение  $\delta \rightarrow \gamma$ ) кристаллизации носит криволинейный характер вследствие существенной зависимости от температуры темпа выделения твердой фазы, а также изменения состава и соотношения фаз в сплаве. Скачкообразное уменьшение энтальпии (при 1493 °С) происходит вследствие протекания перитектического превращения в малом интервале температур, причем величина скачка находится в прямой зависимости от степени использования всех фаз ( $L$ ,  $\delta$  и  $\gamma$ ), участвующих в перитектическом превращении, т.е. от количества образовавшейся  $\gamma$ -фазы.

Характер изменения теплоемкости для доперитектического сплава представлен на рис. 4.1, б. Теплоемкость сплава в жидком состоянии практически не изменяется (75 Дж/(моль·К)). При температуре ликвидуса наблюдается резкое увеличение теплоемкости (до 1600 Дж/(моль·К)), связанное с началом процесса выделения  $\delta$ -фазы из жидкости  $L$ , далее происходит уменьшение теплоемкости до температуры начала перитектического превращения, сопровождаемого резким снижением теплоемкости, по окончании которого наступает твердофазное превращение  $\delta \rightarrow \gamma$  при незначительном линейном увеличении теплоемкости. После завершения твердофазного превращения теплоем-

кость  $\gamma$ -твердого раствора при уменьшении температуры практически постоянна (49 Дж/(моль·К)).

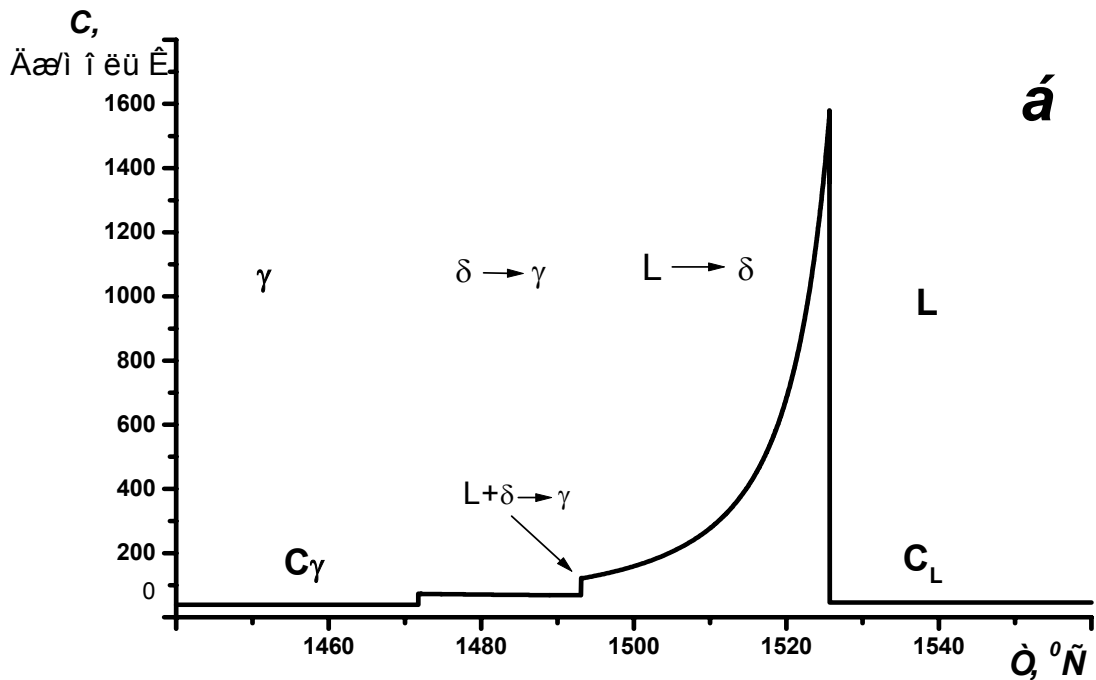
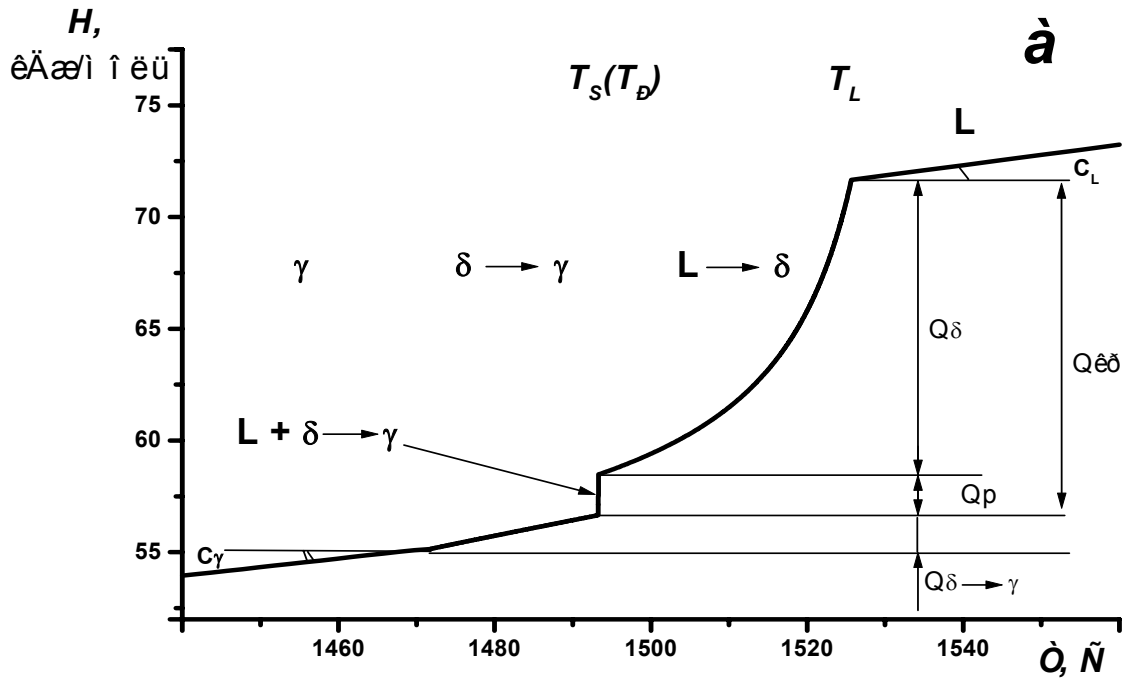


Рис. 4.1. Изменение энтальпии  $H$  (а) и теплоемкости  $C$  (б) доперитектического сплава Fe-C-Cr (0,6 % ат. C, 1 % ат. Cr) в зависимости от температуры



Отличие в характере изменения теплоемкости при первичной  $L \rightarrow \delta$  и вторичной  $\delta \rightarrow \gamma$  кристаллизации (после скачкообразного увеличения теплоемкости происходит интенсивное уменьшение при превращении  $L \rightarrow \gamma$ , а переход  $\delta \rightarrow \gamma$  сопровождается постепенным и незначительным увеличением) связано с отличием в величине и темпе выделения скрытой теплоты образования  $\delta$ - и  $\gamma$ -фазы соответственно. При повышении содержания углерода в сплавах II группы происходит увеличение темпа выделения скрытой теплоты кристаллизации  $\gamma$ -фазы и уменьшение – для  $\delta$ -фазы.

Анализ процессов, происходящих при кристаллизации рассмотренного сплава, на основании данных об изменении энтальпии позволяет сделать вывод, распространяющийся и на другие системы Fe-C- $X_i$  ( $X_i = \text{Si, Mn, Cu, Ni}$ ), о том, что с увеличением содержания углерода изменение энтальпии в интервале кристаллизации изменяется несущественно (приблизительно 16 кДж/моль).

#### 4.2.2. Теплота кристаллизации сплавов

На основе найденных значений изменения энтальпии сплавов Fe-C- $X_i$  с помощью формул (4.1) – (4.3) могут быть рассчитаны значения полной, скрытой и физической теплоты по этапам кристаллизации (см. рис. 4.3, 4.4).

Анализ изменения физической теплоты, выделяющейся при кристаллизации сплавов Fe-C- $X_i$  ( $X_i = \text{Si, Mn, Cu, Cr, Ni}$ ) на разных этапах выделения твердой фазы (рис. 4.3) показывает, что величина физической теплоты  $Q_{\text{ф}}$  и ее слагаемых ( $Q_{\text{ф}}^{\delta}$ ,  $Q_{\text{ф}}^P$ ,  $Q_{\text{ф}}^{\gamma}$ ) существенно зависит от интервала кристаллизации сплава  $\Delta T$  (рис. 4.2) и соотношения этапов выделения различных структурных составляющих ( $\Delta T_{\delta}$ ,  $\Delta T_P$  и  $\Delta T_{\gamma}$ ). В рассматриваемых концентрационных пределах по содержанию добавок ( $X_i$  до 3 % ат.) введение третьего элемента слабо сказывается на характере изменения теплоемкости тройных сплавов, поскольку теплоемкость фаз сплавов Fe-C- $X_i$  практически не отличается от теплоемкости фаз сплавов Fe-C, но значительно влияет на вид диаграммы состояния, изменяя ее температурно-концентрационные пределы и темп выделения твердой фазы.

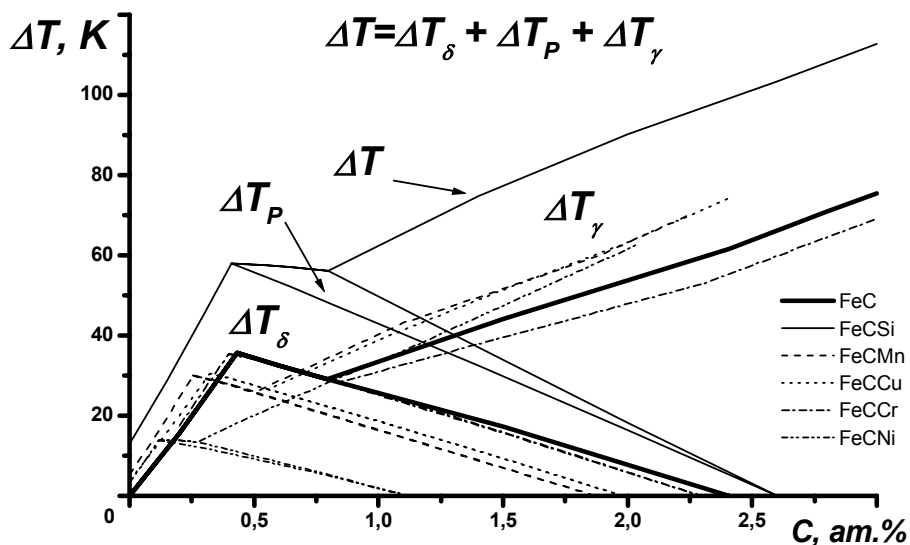


Рис. 4.2. Изменение интервала кристаллизации сплавов Fe-C- $X_i$   $\Delta T$  (при  $X_i = 3\%$  ат.) в зависимости от содержания углерода

Также следует отметить, что с увеличением содержания углерода в сплавах I, II и IV групп (разд. 3) происходит увеличение интервала кристаллизации сплава, следовательно, и физической теплоты кристаллизации, в то время, как уменьшение физической теплоты кристаллизации для сплавов II группы ( $C_H < C < C_J$ ) связано с более интенсивным сокращением интервала кристаллизации  $\delta$ -фазы  $\Delta T_{\delta}$  при некотором увеличении интервала перитектического превращения  $\Delta T_P$ .

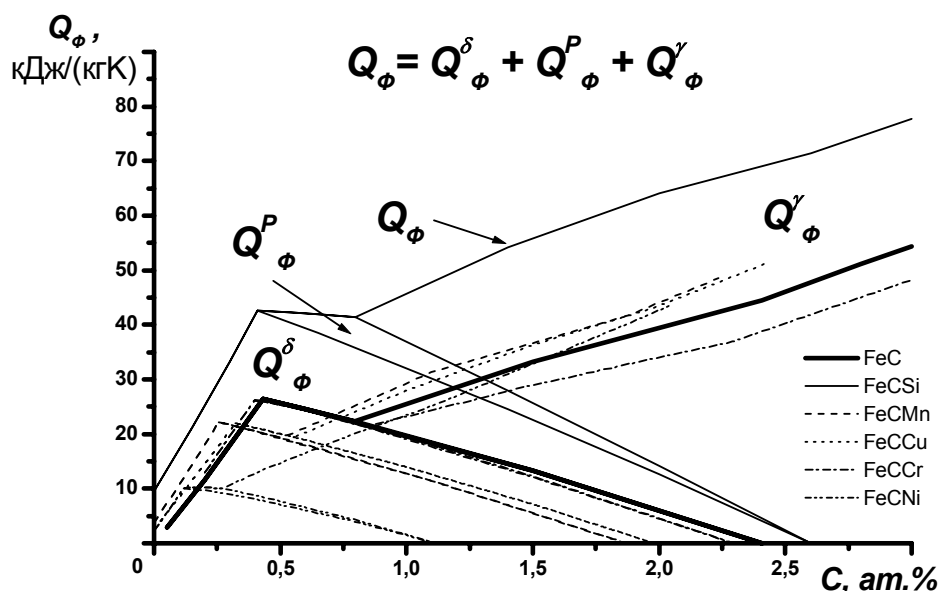


Рис. 4.3. Изменение физической теплоты кристаллизации сплавов Fe-C- $X_i$   $Q_{\phi}$  (при  $X_i = 3\%$  ат.) в зависимости от содержания углерода

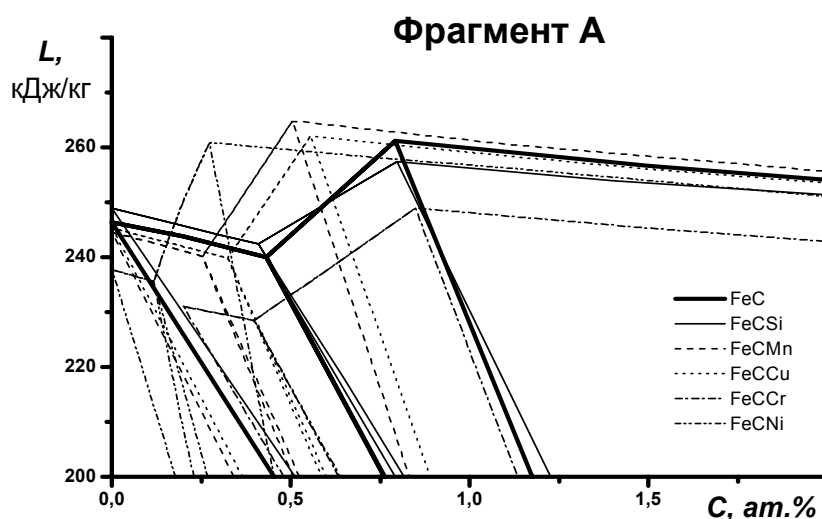
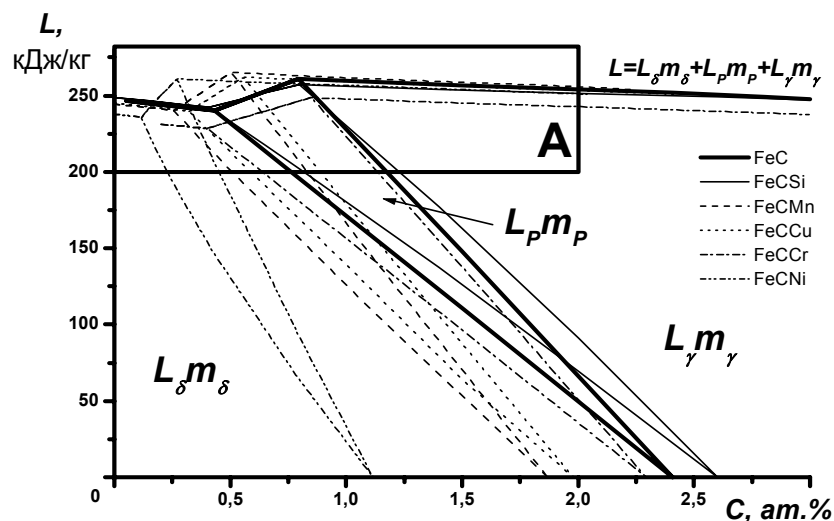


Рис. 4.4. Изменение скрытой теплоты кристаллизации сплавов Fe-C- $X_i$  (при  $X_i = 3$  % ат.) в зависимости от содержания углерода

На основе анализа изменения скрытой теплоты кристаллизации сплавов Fe-C- $X_i$  ( $X_i = 3$  % ат.) в зависимости от содержания углерода установлено, что для предперитектических сплавов I группы некоторое уменьшение выделения скрытой теплоты кристаллизации связано с увеличением содержания углерода при выделении  $\delta$ -фазы. При последующем увеличении концентрации углерода в доперитектических сплавах II группы наряду с уменьшением выделения  $\delta$ -фазы происходит увеличение общей величины скрытой теплоты кристаллизации сплава вследствие развития перитектической реакции, которая достигает своей максимальной степени в сплавах строго перитектического состава (при

$C = C_J$ ), где перитектическая реакция протекает наиболее полно. В сплавах III – IV групп при изменении темпа выделения и количества образующейся твердой  $\delta$ - и  $\gamma$ -фазы скрытая теплота кристаллизации уменьшается с увеличением содержания углерода.

Наибольший вклад в изменение величины полной теплоты кристаллизации сплав Fe-C- $X_i$  по сравнению со сплавами Fe-C вносит физическая теплота кристаллизации, зависящая от интервала кристаллизации сплава, т.е. от геометрии диаграммы состояния (рис. 4.2, 4.3).

В результате проведенных расчетов выявлена четкая зависимость тепловых характеристик сплавов Fe-C- $X_i$  при равновесной кристаллизации от положения на диаграмме состояния: соотношение величин  $Q_\delta$ ,  $Q_\gamma$  и  $Q_P$  находится в прямой зависимости от количества выделяющейся твердой фазы  $m_\delta$ ,  $m_\gamma$ ,  $m_P$ . С увеличением содержания углерода в сплаве полная теплота кристаллизации увеличивается, при этом определяющий вклад в ее изменение вносит физическая теплота кристаллизации, связанная с параметрами диаграммы состояния (интервалом кристаллизации и т.д.), которые изменяются при введении элемента  $X_i$  (рис. 4.2). Важное значение для определяемой полной теплоты кристаллизации  $Q$  имеет перитектическое превращение, которое в ряде тройных систем Fe-C- $X_i$  происходит в значительном интервале температур и по величине выделяющейся теплоты составляет до 20 % от полной теплоты кристаллизации.

Полученные на основе термодинамической модели значения теплофизических параметров способствуют уточнению расчетов и предоставляют широкие возможности для анализа влияния легирующих элементов и примесей в исследованных тройных и многокомпонентных промышленных сплавах различного состава.

### **4.3. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

Анализ теплофизических параметров произведен для сплавов системы Fe-C, которые в зависимости от состава могут кристаллизоваться в виде первичных твердых растворов (ГЦК) и высокоуглероди-

стых фаз (графит, цементит), а также претерпевать эвтектическое превращение. Исходными для расчета являются данные о термодинамических свойствах фаз этой системы. Выбор системы Fe-C обусловлен тем, что она является основой большого числа промышленных сплавов, а также выступает в качестве объекта многочисленных модельных расчетов при изучении процессов различной природы, протекание которых сопряжено с выделением тепла при кристаллизации. Полученные на основе термодинамической модели значения теплофизических параметров способствуют уточнению подобных расчетов и являются отправной точкой для исследования влияния легирующих элементов и примесей в промышленных сплавах различного состава.

Проверка качества имеющихся термодинамических данных проведена на основе анализа выражений для энергии Гиббса различных структур чистого железа путем расчета зависимости теплоемкости железа от температуры (рис. 4.5). Она совпадает с данными, приведенными в литературе, а также качественно и количественно хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Следующим этапом анализа теплофизических параметров системы Fe-C является определение значений скрытой теплоты невариантных превращений (табл. 4.1). Значения теплоты кристаллизации стабильной (серой) и метастабильной (белой) эвтектик близки по величине, причем теплота кристаллизации белой эвтектики на 3 % больше. Экспериментальные данные по теплоте кристаллизации серой и белой эвтектик составляют соответственно 63 ккал/кг (12,7 кДж/моль) и 55 ккал/кг (11,1 кДж/моль). По этим данным теплота кристаллизации белой эвтектики почти на 13 % меньше соответствующей величины для серой эвтектики. Таким образом, расчетные значения теплоты кристаллизации эвтектик хорошо согласуются с экспериментальными данными.

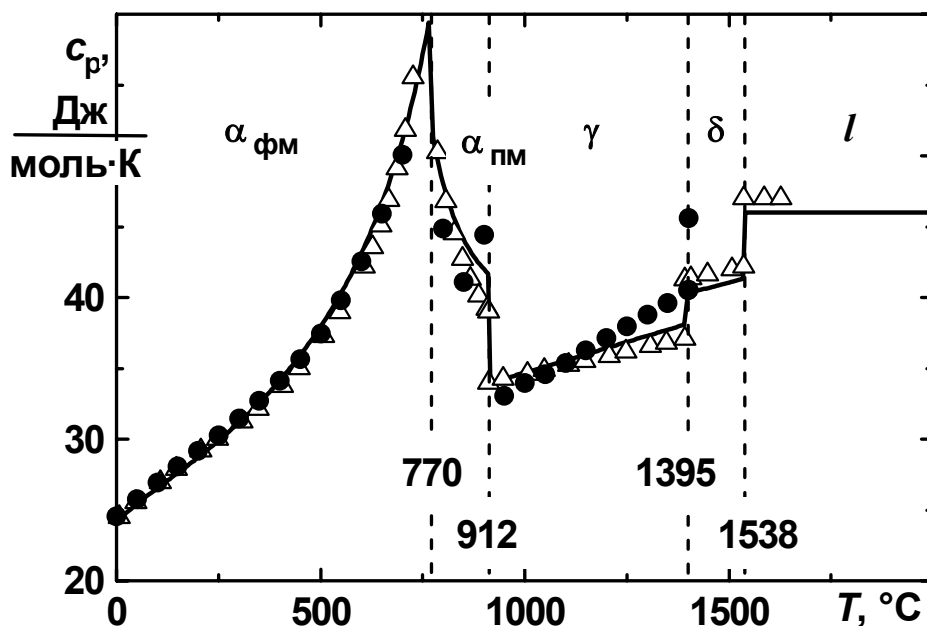


Рис. 4.5. Расчетная температурная зависимость теплоемкости железа в сравнении с литературными данными

Таблица 4.1

Скрытая теплота невариантных превращений в системе Fe-C (по данным термодинамического моделирования)

Характер превращения	Содержание C, % ат.	Температура превращения T, °C	Скрытая теплота L, кДж/моль
<i>Кристаллизация чистого компонента</i>			
Железо	0,00	1538	13,8
Графит	100,00	4492*	117,4*
<i>Эвтектическая реакция</i>			
Аустенит-графит	17,41	1154	11,2
Аустенит-цементит	17,57	1149	11,6
<i>Кристаллизация химического соединения</i>			
Цементит Fe <sub>3</sub> C	25,00	1225	14,3

Изменение составляющих теплоты кристаллизации сплавов в зависимости от положения на эвтектической части диаграммы состояния системы Fe-C показано на рис. 4.6. Полная теплота кристаллизации  $Q$  складывается из физической теплоты  $Q_F$  охлаждения всех фаз сплава в температурном интервале затвердевания  $\Delta T_{LS} = T_L - T_S$ , а также из скры-

той теплоты  $L$  выделения одной ( $\gamma$ ,  $g$ ,  $c$ ) или двух ( $\gamma + e_g$ ,  $\gamma + e_c$ ,  $c + e_c$ ,  $g + e_g$  и др.) структурных составляющих, в качестве которых в системе Fe-C выступают аустенит  $\gamma$ , цементит  $c$ , графит  $g$  и эвтектики  $e_g$  (аустенито-графитная) и  $e_c$  (ледебуритная):

$$Q = q + L = \Delta T_{LS} \sum_{\varphi=1}^{\Phi} f_{\text{ср}}^{\varphi} c_p^{\varphi} + \sum_{\varphi=2}^{\Phi} f^{\varphi} L^{\varphi}, \quad (4.4)$$

связанная с выделением различного количества стабильных и метастабильных фаз в зависимости от степени графитизации  $S_g$  при кристаллизации серого, белого или половинчатого чугуна ( $f_{\text{ср}}^{\varphi}$  – средняя величина  $f^{\varphi}$  в интервале  $\Delta T_{LS}$ ).

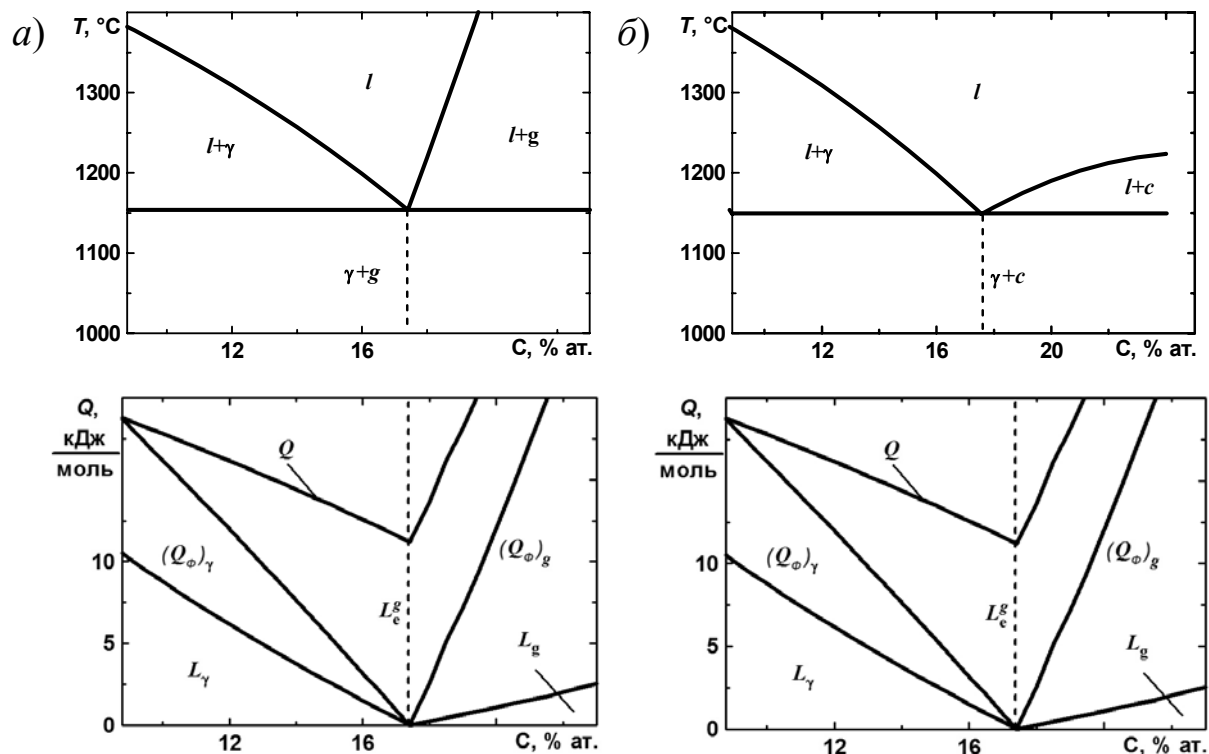


Рис. 4.6. Составляющие теплоты кристаллизации серых (а) и белых (б) чугунов

В формуле (4.4) отражена важная особенность сплавов системы Fe-C: в зависимости от положения сплава на диаграмме состояния относительно критических концентрационных границ выделения эвтектики существенно изменяются характер выделяющихся фаз и их доли,

а также величина степени графитизации  $S_g$ , в результате чего, согласно (4.4), изменяется соотношение между  $Q_\Phi$  и  $L$ , а также их сумма  $Q$ .

Вследствие того, что удельные теплоемкости всех представленных в системе Fe-C фаз (расплав  $l$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $g$  и  $c$ ) близки по величине (табл. 4.2), значение  $Q_\Phi$  изменяется пропорционально величине  $\Delta T_{LS}$ , которая варьируется в пределах от нуля при выделении чистого металла, эвтектики ( $x_C = 17,4\%$ ) или цементита ( $x_C = 25\%$ ) до 230 К в точке предельной растворимости С в аустените ( $x_C = 8,78\%$ ) и до 900 К в сплаве  $\gamma$ - $g$  (при  $x_C = 23\%$ ). Вклад физической составляющей теплоты кристаллизации составляет от 0,15 до 0,50 $Q$  при выделении аустенита ( $0,79\% < x_C < 17,4\%$ ) и достигает 0,7 и 0,1 $Q$  соответственно при выделении стабильной или метастабильной эвтектики (при  $x_C = 25\%$ ) в до- и заэвтектических сплавах.

Полная теплота кристаллизации  $Q$  уменьшается с повышением содержания С от точки предельной растворимости ( $x_C = 8,78\%$ ) при выделении как стабильной (рис. 4.6, а), так и метастабильной (рис. 4.6, б) эвтектики вплоть до эвтектической точки в результате одновременного уменьшения доли аустенита  $f^\gamma$  и увеличения доли эвтектики  $f^e$  при определяющем влиянии снижения физической теплоты  $Q_\Phi$  по мере сокращения  $\Delta T_{LS}$ .

Таблица 4.2

Температурные зависимости теплоемкости фаз системы Fe-C по уравнению  $c_p = (a + bT + dT^2) + (e + fT + hT^2)x_C$ , Дж/(моль·К)

Фаза	Температ. интервал, К	Конц. инт., % ат.	$a$	$b$	$d$	$e$	$f$	$h$
$l$	1373...1823	0...25	41,56923	-0,02045	1,257513e-5	-25,92496	0,02829	-1,41462e-5
$\alpha$	773...1033	0...5	127,40059	-0,25889	1,85816e-4	-122,76195	0,28591	-1,95907e-4
	1053...1403	0...5	$c_p = (39,14027 - 15,55533 x_C) + (11,14965 - 13,10964 x_C) \times$ $\times \exp\left(-\frac{T - (1053,55974 + 3,26015 x_C)}{86,49479 - 14,18769 x_C}\right)$					
	1403...1773	0...5	58,46744	-0,02825	1,04009e-5	-42,84699	0,03614	-1,19926e-5
$\gamma$	773...1773	0...9	23,77385	0,00860	0	-7,11984	-0,00382	0
$g$	773...1873	100	11,03235	0,01399	-3,574155e-6	0	0	0
$c$	773...1500	25	30,15	0	0	0	0	0



В заэвтектических сплавах с повышением содержания С происходят аналогичные изменения обратного характера, связанные с увеличением  $\Delta T_{LS}$  и доли первичной фазы ( $f^c$  и  $f^g$ ). Выделение стабильной эвтектики (рис. 4.6, а) сопровождается повышением полной теплоты  $Q$  вследствие кристаллизации малого (до 10 %) количества первичного графита и преобладающего возрастания физической теплоты  $Q_\Phi$  при мало изменяющейся доле стабильной эвтектики  $f_e^g$ . При метастабильной кристаллизации (рис. 4.6, б) по мере приближения к точке, отвечающей чистому цементиту ( $x_C = 25$  %), полная теплота  $Q$  также увеличивается, однако менее интенсивно, чем при выделении графитной эвтектики. При этом доля метастабильной эвтектики  $f_e^c$  снижается до нуля, до единицы возрастает доля первичного цементита  $f^c$ , обеспечивая существенное повышение выделяющейся скрытой теплоты  $L_c$ .

При определенных условиях теплоотвода возможно образование половинчатого чугуна в результате конкурентного образования и роста как стабильных ( $g$ ), так и метастабильных ( $c$ ) высокоуглеродистых фаз, соотношение которых определяется степенью графитизации чугуна  $S_g$ . Соответствующее значение теплоты кристаллизации внеэвтектического сплава определяется, согласно (4.4), уравнением

$$Q = \sum_{\Phi=1}^{\Phi} f_{\text{ср}}^{\Phi} c_p^{\Phi} \Delta T^{\Phi} + S_g L_g f^g + (1 - S_g) L_c f^c + L_{\gamma} f^{\gamma}, \quad (4.5)$$

вследствие чего выделяющаяся в различных точках отливки теплота  $Q$  носит локальный характер, так как зависит от локальной величины степени графитизации  $S_g$  и от температурных интервалов выделения  $\Delta T^{\Phi}$  стабильных  $\Delta T^g$  и метастабильных  $\Delta T^c$  фаз.

Систематические экспериментальные исследования теплоты кристаллизации сплавов Fe-C за последние годы не публиковались, в связи с чем результаты расчетов сопоставлены с опубликованными данными ранних работ, точность которых должна быть оценена как невысокая вследствие применяемой методики заливки сплавов в песчаную литей-

ную форму и расчета теплофизических характеристик на основе приближенных формул. Используются также результаты калориметрических определений.

Значения скрытой теплоты кристаллизации, принимаемые при моделировании затвердевания стали и чугуна, колеблются в весьма широких пределах от 270 до 360 кДж/кг для углеродистых сталей и от 100 до 285 кДж/кг для чугунов различного состава и структуры. Результаты термодинамических расчетов аппроксимируются соотношениями, представленными в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Концентрационные зависимости скрытой теплоты кристаллизации сплавов системы Fe-C по уравнению  $L = a_L + b_L x_C + d_L x_C^2$  (кДж/моль)

Концентрационный интервал $x_C$ , % ат.	$a_L$	$b_L$	$d_L$
0,00 – 0,43	13,80711	-85,65731	0
0,43 – 0,79	12,24454	276,5117	0
0,79 – 2,40	14,87195	-54,07451	0
2,40 – 8,78	14,57594	-48,44680	0
8,78 – 17,41	13,49096	-54,59050	239,4397
8,88 – 17,56	12,88033	-47,19586	226,2471
17,41 – 23,00	13,96231	-17,70184	9,9276
17,56 – 24,50	11,88504	-28,32863	150,4082

При введении углерода в железо теплоемкость фаз претерпевает весьма заметное изменение. Для широкого температурно-концентрационного интервала существования соответствующих фаз получены аппроксимирующие выражения для расчета теплоемкости жидкости, ГЦК и ОЦК твердых растворов, графита и цементита (табл. 4.2). Качественно характер температурной зависимости теплоемкости фаз системы Fe-C аналогичен зависимости теплоемкости Fe (рис. 4.5) при соответствующем изменении температурных границ существования.

Таким образом, термодинамический расчет позволяет произвести разделение теплоты равновесной кристаллизации базовых двойных сплавов Fe-C на компоненты, проанализировать зависимости состав-

ляющих теплоты кристаллизации, теплоемкости фаз от различных факторов, а также уточнить данные по температурам и теплотам кристаллизации ряда сплавов этой системы. Это позволяет далее оценить влияние компонентов на теплофизические свойства чугунов при кристаллизации.

*Влияние компонентов на составляющие теплоты равновесной кристаллизации* исследованы для серии эвтектических сплавов Fe-C с добавками отдельно 1 и 5 % ат. Si и Cr. В соответствии с выражением (4.2) получены значения  $L$  и  $Q_{\Phi}$  первичной фазы и двойной эвтектики. Поскольку в уравнения для моделей тепловых процессов входит скрытая теплота  $L$ , то ее разделяли для первичной фазы и двойной эвтектики, а физическую теплоту оценивали суммарно на обоих этапах кристаллизации.

На рис. 4.7 представлено влияние Si и Cr на составляющие теплоты стабильной кристаллизации сплавов систем Fe-C-Si и Fe-C-Cr в зависимости от углеродного эквивалента. Из рисунка видно, что характер концентрационной зависимости полной теплоты кристаллизации, а также ее составляющих остается таким же, как в случае кристаллизации двойных сплавов Fe-C (рис. 4.6).

При введении в доэвтектические сплавы Si (1 и 5 % ат.) происходит увеличение скрытой теплоты кристаллизации аустенита на 6...10 % при добавлении каждого процента Si. Также в соответствии с рис. 4.7, *a* происходит уменьшение температурного интервала кристаллизации, что приводит к соответствующему уменьшению суммарной физической теплоты кристаллизации  $(Q_{\Phi})_{\gamma} + (Q_{\Phi})_e$ . Как видно из рис. 4.7, *a*, введение в сплав Si приводит к росту  $L_e$  в соответствии с выражением

$$L_e = 232 + 14,7 \text{ Si}, \quad (4.6)$$

где  $[\text{Si}] = \% \text{ мас.}$ ,  $[L_e] = \text{кДж/кг}$ . При этом полная теплота кристаллизации  $Q$  увеличивается на 3...5 %.

Введение Si в заэвтектические сплавы (1 и 5 % ат.) приводит к незначительному снижению скрытой теплоты кристаллизации первичного гра-

фита (до 3 % на каждый атомный процент Si) вследствие изменения температурного интервала его выделения, вызывает уменьшение суммарной физической теплоты кристаллизации  $(Q_{\Phi})_g + (Q_{\Phi})_e$  в соответствии с уменьшением температурного интервала кристаллизации сплава (рис. 4.7, а), а также рост теплоты кристаллизации эвтектики (4.6). Полная теплота кристаллизации  $Q$  увеличивается на 2...4 % при добавлении 1 % Si.

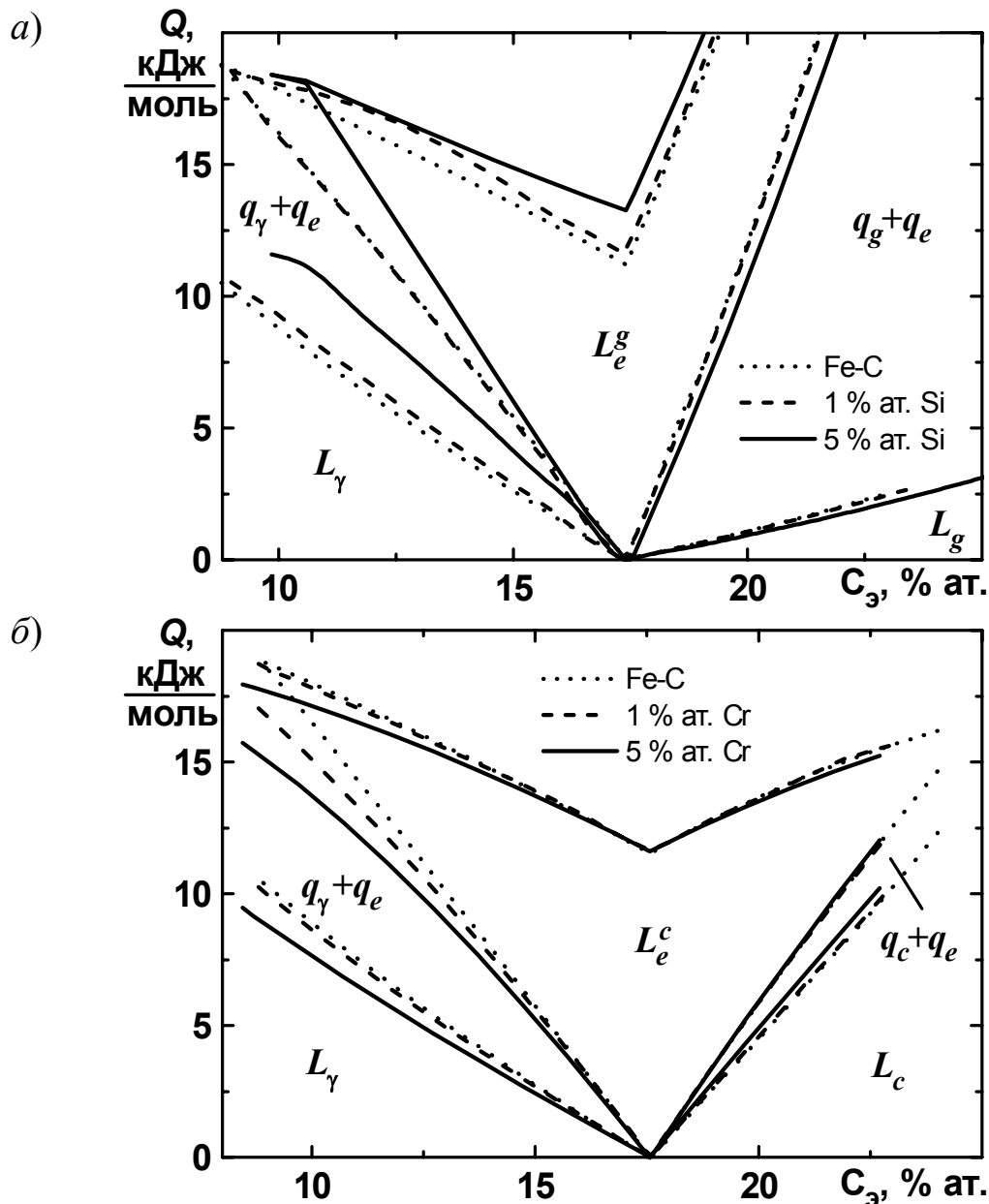


Рис. 4.7. Влияние кремния (а) и хрома (б) на составляющие теплоты кристаллизации эвтектических сплавов Fe-C- $X_i$

Добавление в доэвтектические сплавы Fe-C хрома (рис. 4.7, б) приводит к уменьшению  $(Q_{\Phi})_{\gamma}$  на 3...4 %. В согласии с уменьшением температурного интервала кристаллизации (рис. 4.7, б) это приводит к уменьшению  $(Q_{\Phi})_{\gamma} + (Q_{\Phi})_e$ . Как видно из рис. 4.7, б, хром практически не оказывает влияния на величину  $(Q_{\Phi})_e$  ледебуритной эвтектики, которая стабильна в сплавах рассматриваемого состава и может приниматься равной 11,6 кДж/моль. Полная теплота кристаллизации доэвтектических сплавов Fe-C-Cr уменьшается по сравнению с эквивалентными сплавами Fe-C не более, чем на 3 %.

Введение Cr в заэвтектические сплавы приводит к увеличению  $(Q_{\Phi})_c$  цементита на 1,5...3 % на каждый добавляемый процент хрома, а также уменьшению  $(Q_{\Phi})_c + (Q_{\Phi})_e$  в соответствии с сокращением температурного интервала кристаллизации (рис. 4.7, б). Доля скрытой теплоты кристаллизации эвтектики уменьшается в связи с уменьшением доли этой составляющей в структуре сплава. Полная теплота кристаллизации уменьшается на 1...2 % при добавлении каждого процента хрома.

#### **4.4. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

На примере сплавов алюминия можно показать, как представленная методика термодинамического моделирования при использовании расчетных характеристик об основных теплофизических параметрах сплавов позволяет проследить особенности фазовых превращений в многокомпонентных системах (разд. 4.4.1) и значительно повысить качество компьютерного моделирования литейной технологии (разд. 4.4.2).

##### **4.4.1. Кристаллизация сплавов системы Al-Si-Mg**

Анализ равновесной кристаллизации ряда сплавов системе Al-Si-Mg, являющихся основой промышленных силуминов [12], проведен на основе термодинамической модели (см. разд. 1) с целью оценки влияния на его ход содержания кремния и магния (в пределах 6...8 % Si и 0,2...5,5 % Mg).

Выбранные для анализа сплавы по особенностям их равновесной кристаллизации и получаемого в результате фазового состава можно разделить на четыре группы (рис. 4.8):

I – сплавы, которые кристаллизуются с выделением твердого раствора  $\alpha$ -Al и двойной эвтектики  $e_1$  ( $\alpha$ -Al +  $\beta$ -Si) – см. сплав 1 на рис. 4.8;

II – сплавы, кристаллизующиеся с выделением твердого раствора  $\alpha$ -Al, двойной эвтектики  $e_1$  и тройной эвтектики  $E_1$  ( $\alpha$ + $\beta$ + $Mg_2Si$ ) – см. сплав 2 на рис. 4.8;

III – сплавы, структура которых после завершения кристаллизации состоит из  $\alpha$ -фазы и тройной эвтектики  $E_1$  ( $\alpha$ + $\beta$ + $Mg_2Si$ ) – см. сплав 3 на рис. 4.8;

IV – сплавы, содержащие  $\alpha$ -раствор, двойную эвтектику  $e_2$  ( $\alpha$ +  $Mg_2Si$ ) и тройную эвтектику  $E_1$  ( $\alpha$ + $\beta$ + $Mg_2Si$ ) – см. сплав 4 на рис. 4.8.

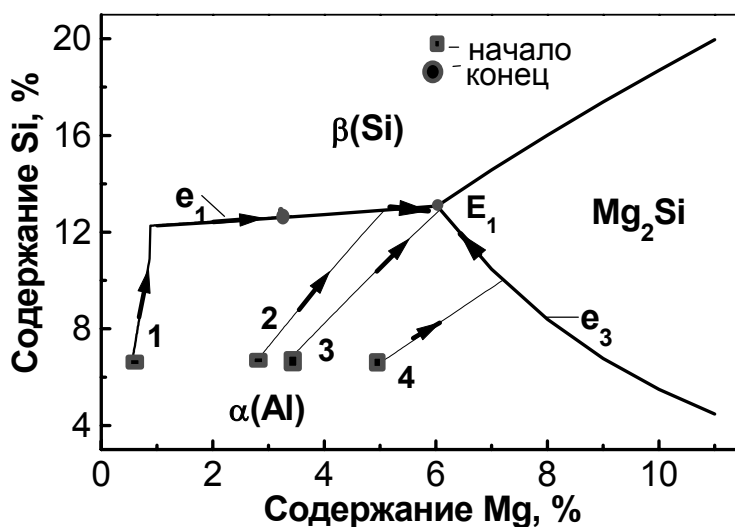


Рис. 4.8. Линии тальвегов двойной эвтектики и пути кристаллизации ряда исследованных сплавов системы Al-Si-Mg

Для отмеченных групп сплавов на основе анализа хода равновесной кристаллизации  $m(t)$  в температурном интервале затвердевания количественно установлены этапы выделения твердой фазы и соотношения долей структурных составляющих при изменении содержания магния (рис. 4.9).

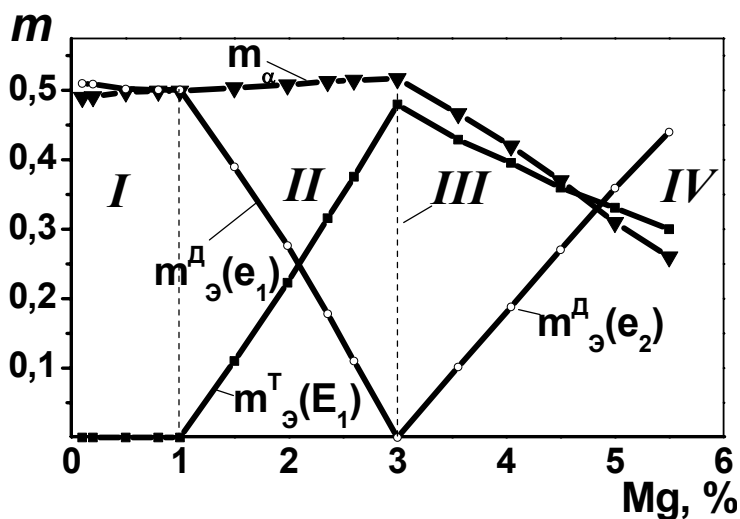


Рис. 4.9. Изменение долей различных структурных составляющих ( $\alpha$ -фазы  $m_\alpha$ , двойной  $m_{\text{э}}^{\text{д}}$  и тройной  $m_{\text{э}}^{\text{т}}$  эвтектики) в зависимости от содержания магния при равновесной кристаллизации сплавов с 7 % Si

В исследованных сплавах I группы с 7 % Si выделение  $\alpha$ -фазы и двойной эвтектики  $e_1$  при  $\text{Mg} < 1\%$  сменяется в сплавах II группы прогрессирующим увеличением доли тройной эвтектики  $E_1$  (вплоть до точки  $\approx 3\%$  Mg, отвечающей граничному сплаву III группы) при соответствующем интенсивном уменьшении доли двойной эвтектики  $e_2$ . Дальнейшее повышение содержания магния приводит к смене характера выделяющейся двойной эвтектики ( $e_1 \leftrightarrow e_2$ ). В сплавах IV группы количество двойной эвтектики  $e_2$  непрерывно увеличивается при снижении долей  $\alpha$ -фазы и тройной эвтектики  $E_1$ .

Уравнение линии, связывающей граничные точки изменения фазового состава двойной эвтектики ( $e_1 \leftrightarrow e_2$ ) и разделяющей сплавы II и IV групп, имеет вид  $\text{Mg}_{\text{д}}^* = 0,5\text{Si} - 0,425$ . Это же соотношение, представленное на рис. 4.8 линией 3, разграничивает сплавы I, II и IV групп, описывает множество сплавов III группы, практически не содержащих двойной эвтектики. Границу образования тройной эвтектики и появления в структуре исследованных сплавов фазы  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , отделяющую область сплавов I группы, описывает соотношение  $\text{Mg}_{\text{т}}^* = 0,987 + 0,005\text{Si}$ , которое отвечает концентрации  $\text{Mg}_{\text{т}}^* \approx 1\%$  (практически безотносительно к содержанию кремния).

Исследование температурной зависимости энтальпии сплавов различного состава позволило выявить влияние содержания кремния

и магния на положение критических температур ликвидуса и солидуса, выделения двойной и тройной эвтектики, значения теплоты кристаллизации сплавов  $Q_{кр}$ , а также выделения отдельных структурных составляющих  $Q_{\alpha}$  и  $Q_{\varepsilon}$  (табл. 4.4, рис. 4.10, 4.11).

Вклад в общую теплоту кристаллизации сплава  $Q_{кр}$  тепловых эффектов поэтапно протекающих фазовых превращений определяли на основе соотношений:

$$\begin{aligned} Q_{кр} &= Q_{\alpha} + Q_{\varepsilon}; \quad Q_{\alpha} = L_{\alpha}m_{\alpha} + Q_{\phi}^{\alpha}; \\ Q_{\varepsilon} &= Q_{\varepsilon}^D + L_{\varepsilon}^T; \quad Q_{\varepsilon}^D = L_{\varepsilon}^D m_{\varepsilon}^D + Q_{\phi}^{\varepsilon}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

где  $Q_{\varepsilon}^D$  – теплота кристаллизации двойной эвтектики;  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\varepsilon}^D$ ,  $L_{\varepsilon}^T$  – скрытая теплота выделения  $\alpha$ -фазы, двойной и тройной эвтектики соответственно;  $Q_{\phi}^{\alpha}$ ,  $Q_{\phi}^{\varepsilon}$  – физическая теплота охлаждения смеси жидкой фазы с  $\alpha$ -фазой или с двойной эвтектикой.

На рис. 4.10 представлено изменение температурного интервала затвердевания  $\Delta T_{инт}$  в зависимости от содержания магния и кремния в исследованных сплавах. Излом кривых при  $\approx 1\%$  Si отвечает указанной выше границе  $Mg_T^*$  между сплавами I и II групп при формировании тройной эвтектики и сопровождается уменьшением  $\Delta T_{инт}$  при дальнейшем повышении содержания магния, темп которого не зависит от содержания кремния.

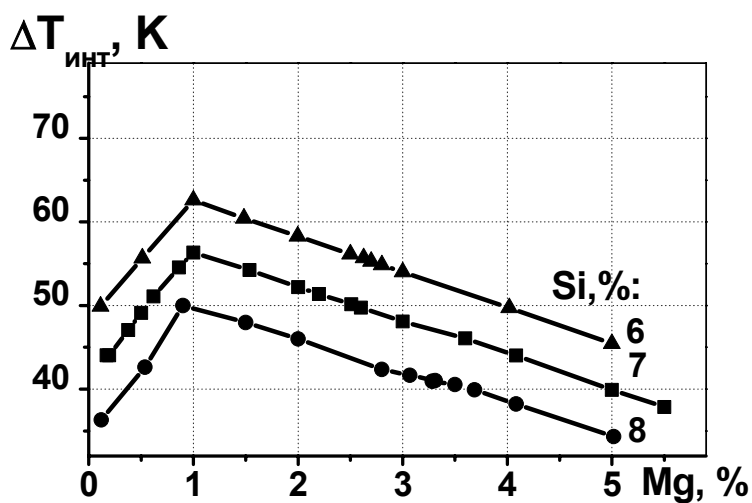


Рис. 4.10. Зависимость  $\Delta T_{инт}$  от содержания магния и кремния в сплаве



Вклад теплоты выделения отдельных структурных составляющих  $Q_\alpha$  и  $Q_\beta$  и значения общей теплоты кристаллизации  $Q_{кр}$  по этапам ее выделения представлены на рис. 4.11. В табл. 4.4 приведены полученные значения удельной скрытой теплоты выделения структурных составляющих для системы Al–Si–Mg (в расчете на единицу их массы).

Таблица 4.4

Удельная скрытая теплота кристаллизации структурных составляющих системы Al–Si–Mg

Состав сплава		$L^\alpha$	$L_{\beta^D}$	$L_{\beta^T}$	$Q_{кр}$
Si	Mg	кДж/кг			
6,0-7,0	0,2-0,3	465–470	505–510	555	495–510
7,0-8,0	0,3-0,4	470–475	500–505	555	500–515

Повышение содержания магния, а также кремния в составе сплава приводит к монотонному увеличению общей теплоты кристаллизации  $Q_{кр}$ . Изменение значений  $Q_\alpha$ ,  $Q_{\beta^D}$  и  $Q_{\beta^T}$  при повышении содержания магния, как следует из соотношений (4.7), обусловлено изменением количества соответствующих структурных составляющих  $m^\alpha$ ,  $m_{\beta^D}$  и  $m_{\beta^T}$  (рис. 4.9), их удельной теплоты кристаллизации  $L^\alpha$ ,  $L_{\beta^D}$  и  $L_{\beta^T}$  (табл. 4.4) и температурных интервалов выделения в зависимости от положения на диаграмме состояния (рис. 4.8).

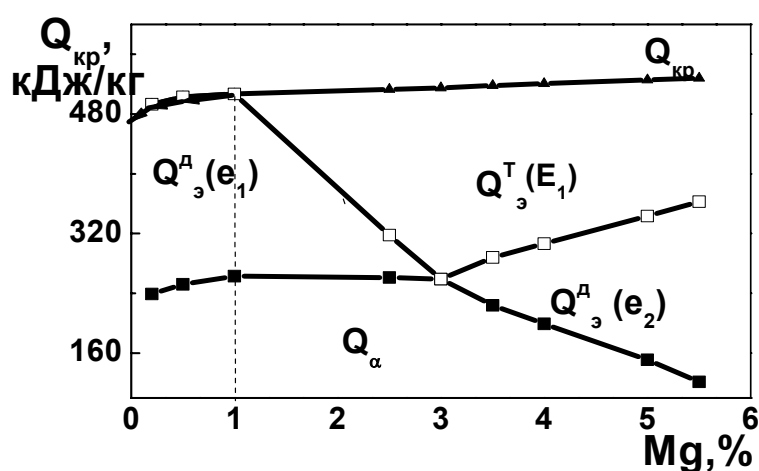


Рис. 4.11. Этапы выделения теплоты кристаллизации различных структурных составляющих в зависимости от содержания Mg (при 7 % Si)

#### 4.4.2. Информационное обеспечение компьютерного моделирования литейной технологии

Промышленные сплавы на основе системы Al-Si-Mg (например, литейный сплав АК9ч) в условиях производства испытывают значительные колебания состава по основным компонентам в пределах марочного содержания компонентов, допускаемые ГОСТ (табл. 4.5), что негативно отражается на их литейных, механических и эксплуатационных характеристиках. При компьютерном моделировании литейной технологии необходимо *количественно* учитывать соответствующее влияние этих колебаний на теплофизические свойства, чтобы обеспечить адекватность расчетов условиям производства и, соответственно, качество компьютерного прогноза теплофизических процессов при затвердевании отливок и формировании структуры и усадочных пустот в них.

Таблица 4.5

Содержание основных компонентов сплава АК9ч

Компонент сплава	Содержание компонентов сплава, %				
	Плавочный контроль			ГОСТ	
	$C_{\min}^*$	$C_{\text{cp}}$	$C_{\max}^*$	$C_{\min}$	$C_{\max}$
Si	8,66	9,27	9,70	8,0	10,5
Mg	0,13	0,21	0,28	0,17	0,30
Fe	0,31	0,40	0,52	0,30	0,50
Mn	0,26	0,31	0,36	0,20	0,50

В табл. 4.5 сопоставлены пределы изменения теплофизических характеристик сплава АК9ч для четырех вариантов состава, отличающихся максимальным (индекс max) и минимальным (индекс min) содержанием легирующих компонентов. Приведены концентрации основных компонентов по ГОСТ: –  $C_{\max}$  и  $C_{\min}$ , а также  $C_{\max}^*$  и  $C_{\min}^*$ , установленные путем статистического анализа химического состава серии залитых сплавов по данным цехового плавочного контроля (34 плавки).

Сопоставление ряда характеристик сплава АК9ч для предельных вариантов состава показывает (табл. 4.6), что температура ликвидуса снижается по мере увеличения суммарного содержания компонентов.

Затвердевание во всех случаях завершается эвтектическим превращением: в температурном интервале 566...571 °С (при равновесной кристаллизации), при этом соответственно изменяется интервал затвердевания  $\Delta T_{кр}$  (от 24 до 40 К).

Таблица 4.6

Теплофизические и усадочные характеристики сплавов АК9ч

	$T_{л},$ °С	$T_{с},$ °С	$Q_{\alpha},$ МДж/м <sup>3</sup>	$Q_{\varepsilon},$ МДж/м <sup>3</sup>	$Q_{кр},$ МДж/м <sup>3</sup>	$\varepsilon_{V\alpha},$ %	$\varepsilon_{V\varepsilon},$ %
$C_{min}$	610	570	410	660	1070	3,0	1,4
$C_{min}^*$	605	571	380	780	1160	2,6	1,8
$C_{max}^*$	597	568	280	880	1160	1,9	2,0
$C_{max}$	590	566	240	950	1190	1,2	2,2

Примечание:  $T_{л}, T_{с}$  – температуры ликвидуса и солидуса;  $\varepsilon_{V\alpha}, \varepsilon_{V\varepsilon}, \varepsilon_{Vкр}$  – объемная усадка при выделении  $\alpha$ -фазы и эвтектики

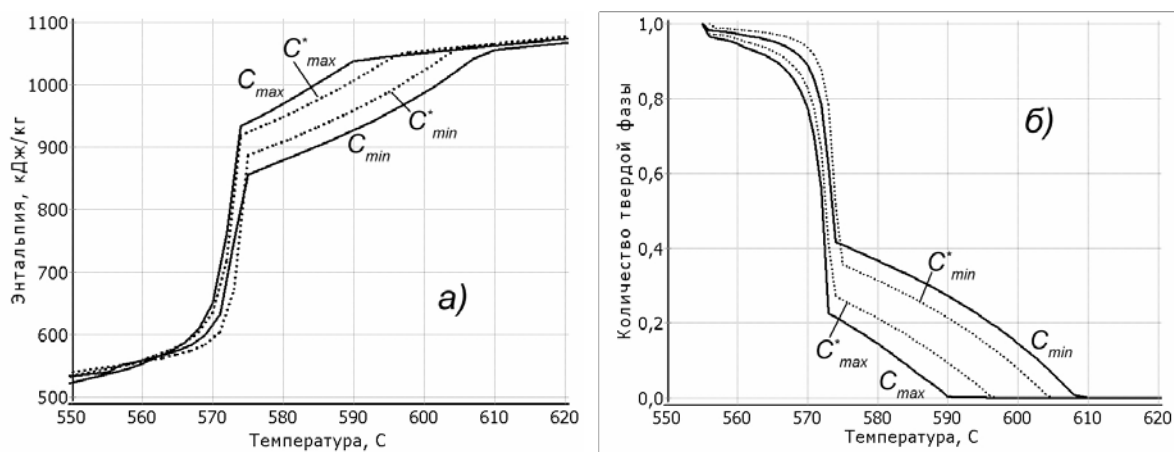


Рис. 4.12. Изменение энтальпии (а) и доли твердой фазы (б) сплавов АК9ч в зависимости от температуры при максимальном  $C_{max}$  и минимальном  $C_{min}$  содержании легирующих компонентов по ГОСТ (сплошные линии) и производственным данным (пунктир)

Сопоставление кривых энтальпии исследованных сплавов (рис. 4.12, а) показывает, что в жидком состоянии они, несмотря на различие состава, практически совпадают, имеют излом при разной температуре ликвидуса и существенно различаются ходом изменения эн-

тальпии при кристаллизации вследствие разного характера выделения первичного твердого раствора  $\alpha$ -Al (рис. 4.12, б), причем кривые энтальпии цеховых сплавов (пунктир) находятся внутри интервала изменения энтальпии сплавов марочного состава.

На этапе выделения квазибинарной эвтектики (начиная с температур 573...575 °С, что близко к температуре 577 °С кристаллизации бинарной эвтектики Al–Si) линии энтальпии всех представленных сплавов совмещаются и демонстрируют одинаковый характер температурных изменений вплоть до солидуса и затем в твердом состоянии. В согласии с особенностями, отмеченными на рис. 4.10, а, выделение твердой фазы (рис. 4.12, б) весьма различается на этапе первичной кристаллизации исследованных сплавов в пределах от 20 до 30 % по количеству твердой  $\alpha$ -фазы и в интервале 590...610 °С по температуре ликвидуса), а затем почти нивелируется.

Взаимное расположение кривых на рис. 4.13, а указывает на существенное различие плотности исследованных сплавов в жидком состоянии, связанное с разной величиной плотности ряда компонентов, которая выше плотности алюминия, вследствие чего наименьшую плотность имеют сплавы  $C_{\min}$  и  $C_{\min}^*$  с минимальным содержанием легирующих компонентов.

Повышение плотности в ходе первичной кристаллизации происходит вследствие выделения твердой  $\alpha$ -фазы, имеющей более высокую плотность, чем расплав, и тем интенсивнее, чем больше ее образуется в данном сплаве. По этой причине начальное различие плотности заметно нивелируется и меняется на обратное, вследствие чего на заключительном этапе кристаллизации наиболее высокую плотность приобретают сплавы  $C_{\min}$  и  $C_{\min}^*$  с минимальным содержанием легирующих компонентов.

Изменение объемной теплоты кристаллизации  $Q(t)$  (см. табл. 4.6; рис. 4.13, б), полученное на основе совместного анализа температурных зависимостей энтальпии  $H(t)$  и плотности  $\rho(t)$ , на этапе выделения  $\alpha$ -фазы демонстрирует равный темп кристаллизации при разных

концентрациях элементов. Чем больше в сплаве концентрация легирующих элементов, тем меньше доля образующейся  $\alpha$ -фазы (от 40 до 20 %) и вклад  $Q_\alpha$  теплоты кристаллизации (410...240 МДж/м<sup>3</sup>).

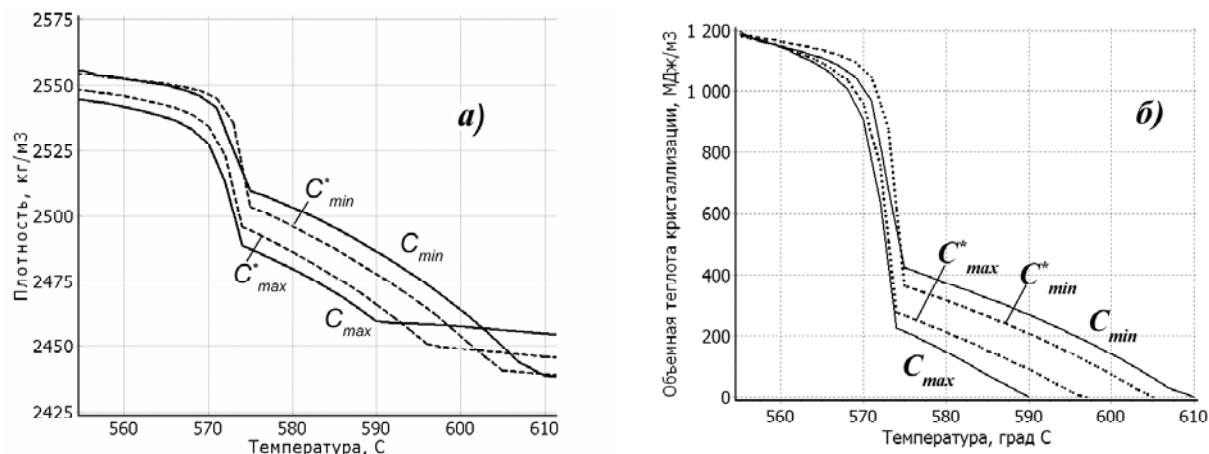


Рис. 4.13. Температурные зависимости плотности (а) и объемной теплоты кристаллизации (б) сплавов АК9с при максимальном  $C_{max}$  и минимальном  $C_{min}$  содержании легирующих компонентов по ГОСТ (сплошные линии) и производственным данным (пунктир)

На этапе выделения эвтектики линии  $Q(t)$  представленных сплавов демонстрируют сходный характер температурных изменений, при этом теплота  $Q_\Sigma$  (660...950 МДж/м<sup>3</sup>) выделяется тем интенсивнее, чем больше в расплаве легирующих элементов и, соответственно, больше суммарное количество эвтектики. Полная теплота  $Q_{кр}$  несколько возрастает с увеличением концентрации компонентов и становится на 5...10 % больше из-за увеличения интервала затвердевания  $\Delta T_{кр}$ .

Отмеченные особенности изменения теплофизических и усадочных характеристик (см. табл. 4.6) необходимо учитывать при формировании набора исходных данных для численного моделирования тепловых и усадочных процессов при затвердевании отливок, ориентируясь на наиболее вероятные значения содержания компонентов и их разброса, определяемые на основе статистического анализа цеховых композиций.

## **5. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ**

Проблемы формирования структуры при кристаллизации отливок и слитков из сплавов на основе железа и алюминия относятся к числу наиболее важных научно-технических задач, поскольку в течение десятков прошедших лет и в обозримой перспективе эти сплавы остаются базой при создании новых материалов для промышленности, а их механические и эксплуатационные свойства находятся в прямой зависимости от характеристик структуры, получаемых в процессе кристаллизации. По этой причине на протяжении всего времени существования технических наук изучению закономерностей структурообразования как традиционных, так и новейших материалов на основе железа, а затем и алюминия, уделялось самое пристальное внимание.

Однако для полного решения задачи структурообразования предстоит выяснить целый ряд малоизученных до сих пор сторон процесса кристаллизации в сочетании с решением сложных задач системного анализа и моделирования неравновесных фазовых превращений, развивающихся на макро-, мезо- и микроуровне, в сочетании с взаимосвязанными процессами теплообмена, гидродинамики, диффузии, фильтрации и др. Вместе с тем, уже в настоящее время возможно на основе компьютерного анализа количественно оценить ход реальных процессов формирования структуры отливок и слитков.

### **5.1. БАЗОВАЯ СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ**

Решение задачи моделирования кристаллизации сплавов связано с синтезом термодинамических моделей, описывающих характеристики и набор возможных фазовых состояний сплава (см. разд. 1, 2), а также теплофизических и кинетических моделей, роль которых состоит в инициации фазовых превращений в условиях теплообмена

рассматриваемой системы с внешней средой. Промышленная реализация модели предполагает определенный вариант технологии и геометрию металлического изделия для осуществления фазового перехода из жидкого состояния в твердое с заданной внешними условиями интенсивностью теплообмена.

Наиболее общий подход состоит в численном решении дифференциального уравнения теплопроводности, описывающего теплопередачу в *макромасштабе* металлической системы, на основе условия теплового баланса в форме уравнения Фурье [2]:

$$\sum_n c_i m_i \frac{\partial t}{\partial \tau} = \nabla (\sum_n \lambda_i m_i \nabla t) + \sum_n L_i m_i \frac{\partial m_i}{\partial \tau}, \quad (5.1)$$

где  $t$  – температура,  $\tau$  – время,  $c_i$ ,  $\lambda_i$ ,  $L_i$ ,  $m_i$  – объемная теплоемкость, теплопроводность, объемная теплота фазовых превращений и массовая доля  $i$ -ой из  $n$  совместно выделяющихся фаз. Для тела произвольной конфигурации производят сеточное разбиение макросистемы на малые *мезоэлементы*, в которых можно пренебречь пространственной неравномерностью распределения температуры при решении уравнения (5.1). Наружный теплообмен задают граничные условия (I – IV рода), определяемые состоянием и свойствами окружающей среды. Задача переноса тепла внутри макросистемы решается для каждого мезоэлемента, свойства которого определены на основе термодинамической модели сплава с учетом локального источника теплоты фазовых превращений (см. разд. 4) с известными температурными пределами выделения каждой  $i$ -ой фазы (см. разд. 2, 3), определяемыми для равновесных условий на основе термодинамического моделирования фазовых превращений в многокомпонентных сплавах (см. разд. 1).

Уравнение Фурье (5.1) решают совместно с термодинамическими уравнениями, описывающими температурные границы и ход выделения фаз  $m_i(t)$  при равновесном протекании фазового превращения в многокомпонентной системе, а также с уравнениями, определяющими выделение теплоты кристаллизации  $L_i(t)$  и изменение величины теплоемкости  $c_i(t)$  в зависимости от температуры. Однако значительные раз-

личия результатов, получаемых при экспериментах и с помощью компьютерного моделирования, связаны не только с погрешностями задания теплофизических свойств материалов, но и с особенностями различных компьютерных моделей, приближенно учитывающих неравновесный характер процессов моделирования.

Базовым соотношением для учета взаимосвязи теплофизических и термокинетических факторов при структурообразовании является уравнение, выражающее объемную скорость кристаллизации  $i$ -ой фазы в мезоэлементе через объем образующихся кристаллитов:

$$\frac{\partial V_i}{\partial \tau} = \left(1 - \frac{\sum V_i}{V_0}\right) \frac{\partial V_i^e}{\partial \tau}; i = 1 \dots n, \quad (5.2)$$

где  $V_0$  – объем мезоэлемента системы;  $V_i$  и  $V_i^e$  – действительный и «продолженный» объем  $i$ -ой фазы, определяемый в зависимости от количества образующихся центров кристаллизации  $N_i(\tau)$  и скорости их роста  $\vartheta_i(\tau)$  при изменении локального переохлаждения расплава  $\Delta T(\tau)$  в масштабе мезоэлемента.

Ход кристаллизации  $V(\tau) = \sum V_i(\tau)$  определяется совместным ростом твердой фазы из центров, возникших одновременно на активных включениях различной природы (гетерогенно), которые отличаются физико-химическими параметрами и, соответственно, характеристиками  $N_i$  и  $\vartheta_i(\Delta T)$ , а также непрерывно образующихся со скоростью  $n_i(\tau)$  самопроизвольных (гомогенных) зародышей в зависимости от изменяющегося переохлаждения  $\Delta T(\tau)$ . Кинетику кристаллизации описывает соотношение (5.2), базирующееся на уравнении для «продолженного» объема при заданных параметрах зарождения и роста  $i$ -ой твердой фазы:

$$V_i^e = \varphi_i V_0 \left[ N_i \left( \int_0^\tau \vartheta_i(t) dt \right)^3 + \int_0^\tau n_i(t_i) \left( \int_{t_i}^\tau \vartheta_i(t) dt \right)^3 dt_i \right], i = 1 \dots n, \quad (5.3)$$

где  $t_i$  – время начала зарождения центров кристаллизации. Термическое переохлаждение  $\Delta T_i$  отсчитывается для  $i$ -ой выделяющейся твердой фазы от соответствующей равновесной температуры ликвидуса



жидкой фазы, находимой на основе решения термодинамической задачи равновесия твердой и жидкой фаз (см. разд. 1). Изменение состава жидкой фазы  $C^l(\tau)$  и его температуры ликвидуса определяется характером диффузионных процессов в жидкой и твердой фазе, описываемых соответствующими уравнениями Фика (в микромасштабе образующегося кристаллита и окружающего его расплава) в зависимости от величины коэффициентов диффузии  $D^l$  и  $D^s$  в жидкой и твердой фазе, скорости перемещения межфазной границы  $\vartheta$  и морфологии выделяющейся твердой фазы (см. разд. 5.3).

Для замыкания системы уравнений, описывающих неравновесную кристаллизацию, используются соотношения классической теории формирования и роста самопроизвольных (гомогенных) и вынужденных (гетерогенных) зародышей. Конкретный вид кинетических моделей, используемых при анализе условий кристаллизации дендритных и эвтектических агрегатов, рассматривается ниже (см. разд. 5.3 и 5.5).

Результатом моделирования является распределение температуры в объеме макросистемы и долей фаз различного вида в каждом из ее мезоэлементов, кинетика перемещения межфазных границ, ход выделения фаз и изменения скорости фазовых превращений в различных точках системы.

Представленная схематически интегральная модель, синтезируемая на основе системного сопряжения моделей теплофизических, термодинамических, кристаллизационных и диффузионных процессов, в результате своей компьютерной реализации позволяет выявить основные закономерности их протекания, установить вклад ведущих физико-химических, теплофизических и кристаллизационных параметров, которые формируют структуру металлических изделий.

## **5.2. КИНЕТИКА ТЕПЛОТВОДА И ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Для последующего анализа важно рассмотреть соотношение между тепловыделением при фазовом превращении и теплоотводом из

кристаллизующегося объема, которое формально выражено уравнением теплового баланса (5.1). При этом необходимо найти ответ на вопросы о том, какой из этих процессов является ведущим и под действием каких факторов достигается их динамическое равновесие, диктующее в каждый момент времени кинетику выделения твердой фазы.

Кристаллизация сплавов носит неизотермический характер, связанный с различной кинетикой теплоотвода от отливки в окружающую среду  $\partial Q/\partial\tau$  и выделения теплоты при фазовом превращении  $\partial Q_{\text{кр}}/\partial\tau$  (рис. 5.1). В масштабе мезоэлемента отливки кинетику изменения переохлаждения  $\Delta T(\tau)$  описывает уравнение Н.Г. Гиршовича [4], которое является аналогом уравнения (5.1) и определяет изменение переохлаждения расплава:

$$\frac{\partial(\Delta T_i)}{\partial\tau} = \frac{1}{V_0 \sum_n m_i c_i} \left( F_0 \frac{\partial Q}{\partial\tau} - V_0 \frac{\partial Q_{\text{эд}}}{\partial\tau} \right); \quad 0 < m_i \leq 1, \quad (5.4)$$

где  $\frac{\partial Q_{\text{эд}}}{\partial\tau} = \frac{\sum L_i \partial m_i}{\partial\tau}$ ;  $F_0$  – площадь поверхности теплообмена. Кинетику термического переохлаждения расплава  $\Delta T(\tau)$  относительно температуры равновесия фаз – температуры ликвидуса определяет зависимость температуры кристаллизующегося объема от времени  $t(\tau)$ :

$$\Delta T_i(\tau) = (t_L)_i - t(\tau). \quad (5.5)$$

Как было показано Н.Г. Гиршовичем, теплоотвод  $\partial Q/\partial\tau$  играет ведущую роль, определяя кинетику переохлаждения расплава, а через него – скорость выделения твердой фазы и ее продолжительность. Процесс кристаллизации  $\partial Q_{\text{кр}}/\partial\tau$  динамически подстраивается к изменяющейся кинетике теплоотвода  $\partial Q/\partial\tau$  путем изменения переохлаждения  $\Delta T(\tau)$  за счет увеличения (или понижения) скорости роста  $\mathfrak{G}(\Delta T)$  и скорости зарождения  $n(\Delta T)$  новых центров.

В начальный период, когда  $\frac{\partial Q}{\partial\tau} > \frac{\partial Q_{\text{эд}}}{\partial\tau}$  (рис. 5.1), согласно уравне-

нию (5.4) переохлаждение непрерывно увеличивается ( $\frac{\partial(\Delta T)}{\partial \tau} > 0$ ), вследствие чего – ввиду интенсивного характера зависимостей  $n(\Delta T)$  и  $\mathcal{Q}(\Delta T)$  от переохлаждения – происходит ускоренный рост и образование кристаллов, результатом чего является активное выделение теплоты кристаллизации, подавляющее рост переохлаждения.

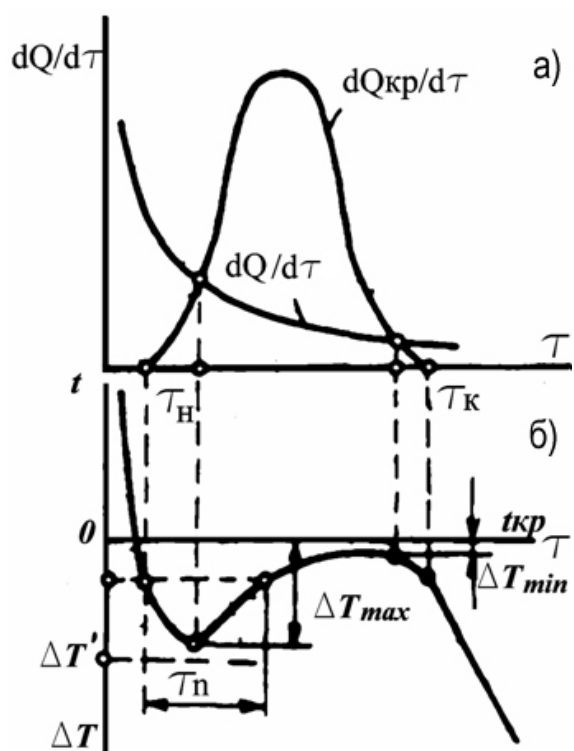


Рис. 5.1. Соотношение интенсивности теплоотода  $dQ/dt$  и скорости выделения объемной теплоты кристаллизации  $dQ_{кр}/d\tau$  (а), определяющее кинетику изменения термического переохлаждения расплава  $\Delta T$  (б)

Этот период завершается в момент достижения максимального переохлаждения  $\Delta T_{max}$ , когда достигается равенство  $\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \frac{\partial Q_{\text{сд}}}{\partial \tau}$ . После

этого при обратном соотношении  $\frac{\partial Q}{\partial \tau} < \frac{\partial Q_{\text{сд}}}{\partial \tau}$  протекает основная стадия кристаллизации, когда согласно (5.4) переохлаждение уменьшается ( $\frac{\partial(\Delta T)}{\partial \tau} < 0$ ). В пределах этого периода  $\partial Q_{кр}/\partial \tau$  достигает макси-

мума (рис. 5.1) вследствие интенсивного роста и образования новых центров кристаллизации (в окрестности наибольшего переохлаждения расплава), а затем резко снижается из-за взаимного смыкания кристаллитов, т.е. сокращения фронта фазового превращения, а также

падения переохлаждения. Заканчивается этот период при  $\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \frac{\partial Q_{\text{сд}}}{\partial \tau}$  в момент достижения минимального переохлаждения  $\Delta T_{\text{min}}$ .

Подобная динамическая система с отрицательной обратной связью (ее роль играет переохлаждение) приводит в динамическое соответствие процессы теплоотвода и выделения твердой фазы. В силу этих причин изменение кристаллизационных параметров, практически не влияющее на общую продолжительность затвердевания и кинетику выделения твердой фазы, существенно воздействует на динамику и величину достигаемого переохлаждения и, соответственно, на количество и размеры образующихся зерен.

Соотношение (5.5), на основе которого определяется изменение переохлаждения расплава  $\Delta T(\tau)$ , содержит значение изменяющейся температуры ликвидуса остаточной жидкой фазы  $t_L$ . Для его вычисления необходимо знать текущий покомпонентный состав  $C_i^l$  жидкой фазы, чтобы иметь возможность воспользоваться известным из термодинамического анализа уравнением равновесной линии ликвидуса, например, в форме линейной зависимости вида  $t_L(C_i) = t_L(C_0) - \sum p_i(C_i^l - C_i^0)$ , где  $p_i = -\frac{\partial t_L}{\partial C_i}$  – тангенс наклона поверхности ликвидуса (табл. 5.1),  $C_i^0$  – исходное содержание  $i$ -го компонента.

При незначительном отклонении от условий равновесия, когда составы жидкой и твердой фаз можно принять равномерными по объему в результате интенсивного протекания внутрифазовой диффузии, значение  $C_i^l$  рассчитывают на основе уравнения баланса содержания каждого  $i$ -го компонента:

$$C_i^l = \frac{C_i^0}{1 - m_i(1 - k_i)}, \quad (5.6)$$

где  $k_i$  – коэффициент распределения  $i$ -го компонента между фазами.

В целом система уравнений, включающая соотношения (5.1) – (5.6), в совокупности с начальными и граничными условиями, задающими характер наружного теплоотвода, позволяет получить описание

неравновесного *по термическим условиям* процесса формирования зеренного строения (макроструктуры) отливки. Заметим, что реальная интенсивность диффузии при перераспределении компонентов сплава между фазами в процессе кристаллизации промышленных слитков и отливок обычно не способна выравнивать внутрифазовые концентрации компонентов, вследствие чего процесс кристаллизации приобретает неравновесный *по концентрации и количеству фаз* характер. Для его описания уравнение (5.6) должно быть заменено иным, более адекватно отражающим реальные условия (см. разд. 5.3). Кроме того, в дальнейшем целесообразно проследить особенности и специфические условия последовательного формирования многофазной структуры, поскольку на этапе образования первичной твердой фазы обычно происходит кристаллизация дендритных кристаллитов, выделение которых создает условия для протекания на последующем этапе перитектических или эвтектических превращений.

### **5.3. ДЕНДРИТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ**

Кристаллизация сплавов железа и алюминия, как правило, начинается с выделения первичной твердой фазы, которой в большинстве случаев является твердый раствор, образуемый основой сплава.

Основой структуры промышленных сплавов алюминия является  $\alpha$ -Al – твердый раствор основных компонентов в алюминиевой матрице. В исследуемых сплавах на основе системы Fe-C такими растворами являются феррит в стали, находящейся по содержанию углерода левее точки  $C_B$  диаграммы Fe-C- $X_i$  (см. разд. 2, рис. 2.1), или аустенит в стали с содержанием углерода, превышающим координату точки  $C_B$ , и в доэвтектических чугунах ( $C_E < C < C_C$ ). Выделение первичной фазы, количество которой в литейных сплавах достигает значительной доли, оказывает существенное влияние на конечную структуру литого металла и его свойства, а также характер происходящих фазовых превращений при последующем протекании перитектической или эвтек-

тической реакции. В частности, количество, морфология и состав феррита (аустенита), формирующегося в результате образования  $\delta$ -фазы ( $\gamma$ -фазы) дендритной морфологии, определяет ход изменения концентрации и объемной доли жидкой фазы, в которой после достижения перитектической (эвтектической) температуры начинается следующий за дендритным, морфологически независимый этап кристаллизации.

Для анализа и управления дендритной кристаллизацией важное значение имеет ее зависимость от теплофизических условий, создаваемых наружным теплоотводом и выделением теплоты фазового превращения, а также проявление стадийного характера кристаллизации, когда, как показано ниже, радикально изменяется морфологическая и диффузионная картина процесса.

### 5.3.1. Диффузионные процессы при формировании дендритной структуры

При выделении твердой фазы из расплава происходит перераспределение компонентов сплава, поскольку коэффициент распределения, определяющий соотношение концентраций  $C^l$  и  $C^s$  на межфазной границе  $k = C^s/C^l$ , существенно отличается от единицы (см. табл. 5.1) и в процессе кристаллизации может значительно изменяться (см. разд. 2).

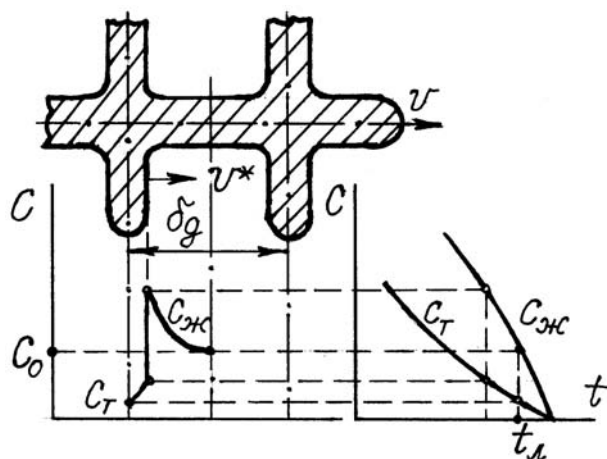


Рис. 5.2. Схема перераспределения примеси в междуосных промежутках  $\delta_d$  дендритов.  $C_ж$ ,  $C_т$  – состав жидкой и твердой фазы

В неравновесных условиях, когда интенсивное перемещение межфазной границы в микромасштабе  $\mathfrak{V}^* = \frac{1}{F_{\delta\delta}} \frac{\partial V_i}{\partial \tau} (F_{\text{кр}} - \text{площадь межфазной поверхности раздела})$  вызывает соответствующее перераспределение компонентов сплава между фазами, возникает их неравномерное распределение в объеме фаз (рис. 5.2), поскольку *внутрифазовая* диффузия в жидкой фазе (с коэффициентом  $D^l \approx 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ) и диффузия в твердой фазе (с коэффициентом  $D^s \approx 10^{-11} \dots 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ ) не обеспечивает выравнивания концентрации компонентов. При этом на границе раздела фаз в результате интенсивной *межфазной* диффузии поддерживаются равновесные концентрации  $C^l$  и  $C^s$ , отвечающие диаграмме состояния, т.е. кристаллизация происходит в режиме *локального равновесия*. Этот режим характерен практически для всех реальных значений скорости кристаллизации, присущих условиям теплоотвода при затвердевании промышленных отливок и слитков. Таким образом, перераспределение компонентов между фазами зависит от соотношения тепловых, кристаллизационных и диффузионных процессов; в свою очередь, возникающее распределение концентраций в жидкой и твердой фазе диктует – в силу закона сохранения массы – соотношение количеств твердой  $m$  и жидкой  $(1 - m)$  фазы, темп выделения твердой фазы  $\partial m/\partial t$  и, соответственно, скрытой теплоты кристаллизации  $L \frac{\partial m}{\partial t}$ .

Диффузионные процессы в расплаве в силу малости величины коэффициента диффузии в жидкой фазе  $D^l$  (табл. 5.2, 5.3) сосредоточены в узком слое толщиной  $\delta_D$  у поверхности раздела фаз ( $\delta_D \approx D^l/\mathfrak{V}^*$ ) и при умеренных скоростях кристаллизации ( $\mathfrak{V}^* \leq \frac{D^l k G_L}{\rho C_0 (1 - k)}$ ;  $G_L$  – градиент температуры в расплаве у межфазной границы) приводят к неустойчивости плоской границы раздела фаз и формированию дендритной морфологии фронта кристаллизации.

Таблица 5.1

Параметры бинарных диаграмм состояния систем Fe- $X_i$  при выделении первичной  $\delta$ - и  $\gamma$ -фазы

Компонент $X_i$	Коэффициент распределения $k_i$		Наклон линии ликвидуса $p_i = -\frac{\partial t_L}{\partial C_i}$ , К/% мас.	
	$\delta$ -Fe	$\gamma$ -Fe	$\delta$ -Fe	$\gamma$ -Fe
C	0,19	0,34	55	78
Si	0,77	0,52	13	7,6
Mn	0,76	0,78	4,5	4,9
S	0,05	0,035	30	38
P	0,23	0,13	30	34
Cr	0,95	0,86	1,6	1,0
Ni	0,83	0,95	3,7	4,7

Таблица 5.2

Параметры бинарных диаграмм состояния систем Al- $X_i$  при выделении фазы  $\alpha$ -Al

Компонент $X_i$	Коэффициент распределения $k_i$	Наклон линии ликвидуса $p_i = -\frac{\partial t_L}{\partial C_i}$ , К/% мас.	Коэффициент диффузии $D^l$	Коэффициент диффузии $D^s$
			в жидкой фазе, $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (700 °С)	в твердой фазе, $10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ (600 °С)
Si	0,13	7,40	3,3	1,27
Mg	0,47	5,84	5,8	0,92
Cu	0,17	3,43	5,5	0,43
Mn	0,62	1,96	4,2	0,003
Zn	0,52	2,22	0,8	1,34
Fe	0,01	4,69	3,1	0,57

Формирование дендритной структуры складывается из двух разнородных стадий. На первой стадии зарождение центров кристаллизации в расплаве разделяет его на участки с характерным размером  $R_0 = (3/4\pi N_0)^{1/3}$  ( $N_0$  – количество центров в единице объема), в пределах которых происходит первоначально свободный рост дендритов со скоростью  $\mathcal{G}_l$ . В этот период разделяющая дендриты *междендритная*



жидкая фаза в малой степени затронута диффузионными процессами в связи с незначительной шириной слоя концентрационного уплотнения  $\delta_D$  у вершины дендритного ствола ( $\delta_D/R_0 \ll 1$ ).

Выделяющаяся теплота кристаллизации, напротив, вследствие высокой теплопроводности расплава ( $a^l \approx 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ) распространяется на значительные расстояния  $\delta_T = a^l/\vartheta_I$  ( $\delta_T/R_0 \geq 1$ ) и обуславливает выравнивание термических условий начального ускоренного продольного роста системы первичных осей и вторичных ветвей дендрита в период наибольшего переохлаждения расплава (рис. 5.3).

Таблица 5.3

Коэффициенты диффузии компонентов в сплавах на основе железа для жидкой  $D^l$  и твердой ( $D^\delta$ ,  $D^\gamma$ ) фаз различной кристаллической структуры

Компонент системы Fe- $X_i$	Коэффициент диффузии в железе		
	$D^l$ , $\text{м}^2/\text{с}$	$D^\delta$ , $\text{м}^2/\text{с}$ (1500 °C)	$D^\gamma$ , $\text{м}^2/\text{с}$ (1500 °C)
C	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$1,70 \cdot 10^{-9}$	$1,57 \cdot 10^{-10}$
Si	$0,51 \cdot 10^{-9}$	$1,31 \cdot 10^{-12}$	$5,25 \cdot 10^{-14}$
Mn	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$0,91 \cdot 10^{-12}$	$1,14 \cdot 10^{-14}$
Cr	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$0,84 \cdot 10^{-12}$	$1,08 \cdot 10^{-14}$
Ni	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$0,69 \cdot 10^{-12}$	$0,34 \cdot 10^{-14}$

В течение всей первой стадии кристаллизации, до момента смыкания дендритных кристаллитов, выделение твердой фазы происходит в условиях, когда состав междендритной жидкой фазы остается близким к исходному  $C_0$  и, соответственно, температура кристаллизующегося расплава – близка к температуре ликвидуса, вследствие чего формируется и однородная по морфологии дендритная структура – как в пределах отдельного кристаллита (толщина стволов и ветвей, междусосные промежутки), так и для ансамбля равноосных кристаллитов или всей равноосной зоны.

После смыкания дендритных систем (радиус дендритных кристаллитов  $R_\delta \approx R_0$ ) наступает вторая стадия дендритной кристаллизации, когда продольный рост сменяется поперечным утолщением ра-

нее сформировавшейся системы стволов и ветвей, имеющей весьма развитую поверхность кристаллизации  $S_{кр}$  и – вследствие этого – существенно меньшую линейную скорость перемещения  $\mathfrak{V}_{II}$  ( $\mathfrak{V}_{II} \ll \mathfrak{V}_I$ ), определяемую кинетикой выделения твердой фазы соответственно изменившимся условиям теплоотвода и морфологии кристаллитов.

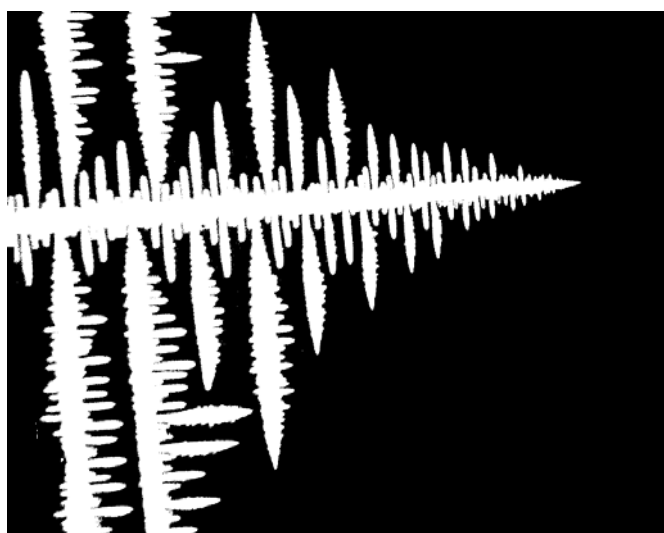


Рис. 5.3. Свободный рост дендрита (водный раствор хлористого аммония)

*Внутридендритная* жидкая фаза, содержащая примеси, скопившиеся в течение первой стадии в междуосных промежутках дендритных стволов, разобрана на узкие прослойки толщиной  $\lambda_{II}$ , в пределах которых происходит интенсивное диффузионное выравнивание концентрации, поскольку на этом этапе характерная толщина слоя  $(\delta_D)_{II} = \mathfrak{V}_{II}/D^I$  становится сравнимой по величине с размерами междуосных промежутков  $(\delta_D)_{II} \geq \lambda_{II}$ . В результате вторая стадия кристаллизации происходит при близком к равномерному распределению компонентов в объеме внутридендритной жидкой фазы, что создает существенно различные по сравнению с первой стадией морфологические условия выделения твердой фазы.

Для кристаллизации при полном протекании диффузии в объеме жидкой фазы, обеспечивающем выравнивание ее состава ( $D_i^I \rightarrow \infty$ ), полном протекании межфазной диффузии (условия локального рав-

новесия), когда на границе раздела твердой и жидкой фазы сохраняется равновесное соотношение концентраций  $k_i = C_i^s / C_i^l$ , и отсутствии диффузии в твердой фазе ( $D_i^s = 0$ ) получено уравнение

$$C_i^l = C_i^0 (1 - m)^{(k_i - 1)}, \quad (5.7)$$

где  $m$  – массовая доля твердой фазы,  $C_i^l$  – средняя концентрация  $i$ -го компонента в жидкой фазе. Это соотношение прогнозирует существенное отклонение от равновесного хода кристаллизации, описываемого уравнением (5.6). В частности, при неравновесных условиях, для которых получено уравнение (5.7), выделение твердой фазы отличается меньшим темпом кристаллизации во всем интервале температур и, вследствие этого, существенным смещением температуры неравновесного солидуса вплоть до температуры нонвариантного превращения (температура плавления легкоплавкого компонента в системе непрерывных твердых растворов, эвтектическая температура в системе с эвтектикой и т.д.). В связи с этим уравнение (5.7), активно используемое при анализе кристаллизации сплавов алюминия, как правило, не может применяться для сплавов на основе железа, что связано с заметным протеканием диффузии углерода в твердой фазе (см. разд. 5.4).

Наиболее удачное аналитическое решение, учитывающее частичное протекание диффузии компонентов сплава в твердой фазе, при прочих аналогичных допущениях, принятых при выводе формулы (5.7), имеет вид:

$$C_i^s = k C_i^0 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{2\alpha_i k_i}{1 + 2\alpha_i} \right) m \right]^{1 - \frac{k_i - 1}{1 + 2\alpha_i}}, \quad (5.8)$$

где  $\alpha_i = 8D_i^s \tau^* / \lambda^2$ ;  $D_i^s$  – коэффициент диффузии  $i$ -ого компонента в твердой фазе;  $\tau^*$  – локальная продолжительность затвердевания,  $\lambda$  – междоусное расстояние для ветвей второго порядка. Уравнение (5.8) описывает межфазное перераспределение компонентов, отличающихся физико-химическими и термодинамическими параметрами  $k_i$ ,  $D_i^s$ ,  $C_i^0$  (см. табл. 5.1 – 5.3).

Отличительной чертой кристаллизации сплавов на основе железа является существенное различие в величине  $D_i^s$  ряда компонентов: элементов внедрения (углерода, водорода, азота) и элементов замещения (кремния, марганца и др.) в решетке железа (см. табл. 5.3). В результате этого диффузия большинства легирующих компонентов при реальной длительности фазовых превращений в слитках и отливках практически полностью подавлена (см. разд. 5.4), вследствие чего формируется своеобразный режим «параравновесия» на границе раздела фаз, что оказывает важное влияние на темп выделения твердой фазы и вызывает смещение температуры солидуса относительно равновесного солидуса.

### 5.3.2. Свободный рост дендритов

В результате свободного роста дендритов на начальной стадии кристаллизации переохлажденной расплава происходит интенсивное продольное перемещение дендритных стволов и образование на их боковой поверхности вторичных ветвей (рис. 5.3). Рост дендрита во всех его проявлениях – морфологии образующегося ствола, частоте появления боковых ветвей и скорости их развития – контролируется процессом накопления избыточной концентрации компонентов в расплаве вблизи межфазной поверхности и диффузионным переносом их вглубь расплава.

Аналитическое решение задачи роста дендритного ствола, имеющего форму параболоида вращения, в переохлажденном расплаве, полученное Г.П. Иванцовым, позволяет связать величину термического переохлаждения  $\Delta T^*$  и концентрационного пересыщения  $\Delta C^*$  на вершине ствола с характеристиками расплава и условиями роста:

$$\frac{\Delta T^*}{\theta} = Iv \left( \frac{9R}{2a^l} \right); \quad \frac{\Delta C^*}{C^*(1-k)} = Iv \left( \frac{9R}{2D^l} \right), \quad (5.9)$$

где  $\Delta T^* = t^* - t$ ;  $t^*$ ,  $t$  – температура на вершине дендрита и в окружающем расплаве;  $\Delta C^* = C^* - C_0$ ;  $C^* = C_0 [1 - (1-k)Iv(P_C)]^{-1}$ ,  $C_0$  – концентрация на вершине дендрита и в окружающем расплаве исходного со-

става;  $\vartheta$  – скорость роста;  $R$  – радиус кривизны вершины;  $a^l$ ,  $D^l$  – температуропроводность и коэффициент диффузии расплава;  $\theta = L/c$ ;  $L$ ,  $c$  – теплота кристаллизации и теплоемкость сплава;  $Iv(P) = P \exp(P) Ei(P)$  – функция Иванцова от числа Пекле  $P$ ;  $P_T$ ,  $P_C$  – термическое  $P_T = \vartheta R / 2a^l = Iv^{-1}(\frac{c}{L} \Delta T_T)$  и диффузионное  $P_C = \vartheta R / 2D^l = P_T a^l / D^l$  число Пекле.

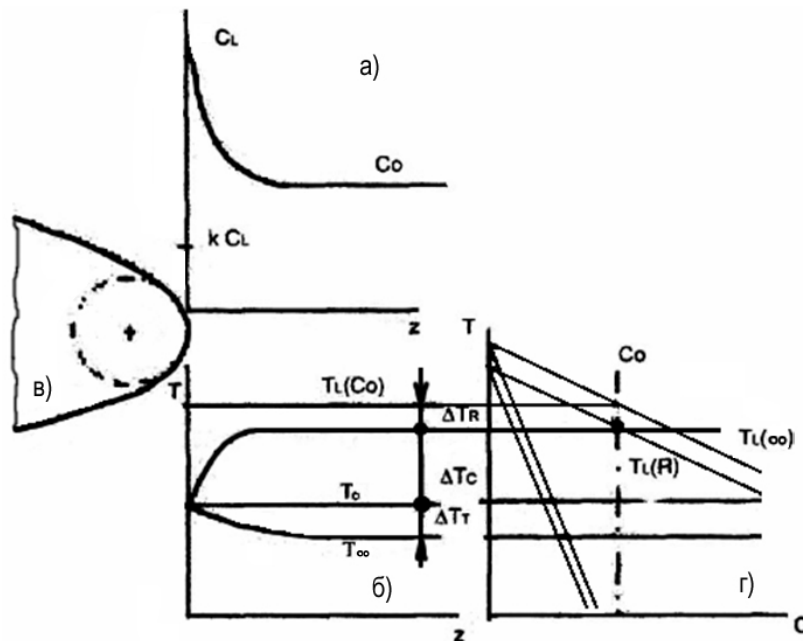


Рис. 5.4. Изменение концентрации растворенного компонента (а) и переохлаждения (температуры) (б) впереди вершины дендритного ствола (в) при кристаллизации бинарного сплава  $C_0$  (z)

Для определения скорости роста  $\vartheta$  и радиуса кривизны вершины дендрита  $R$  получены соотношения:

$$R = \frac{\Gamma}{\sigma^*} \left[ \theta P_\theta - \frac{2P_N p C_0 (1-k)}{1 - (1-k) Iv(P_C)} \right]^{-1}, \quad \vartheta = 2a^l P_T / R, \quad (5.10)$$

где  $p$  – наклон линии ликвидуса;  $\Gamma$  – коэффициент Гиббса-Томсона;  $\sigma^*$  – коэффициент стабильности ( $\sigma^* \approx 0,025$ ).

Для многокомпонентных систем из  $n$  компонентов, характеризуемых различными значениями  $(C_0)_i$ ,  $D^l_i$ ,  $k_i$ ,  $p_i$  (табл. 5.1 – 5.3), полу-

чено аналогичное (5.10) соотношение для расчета радиуса кривизны вершины дендрита:

$$R = \frac{\tilde{A}}{\sigma^*} \left[ \frac{L}{c} P_T - \sum \frac{2p_i (C_0)_i (P_{\tilde{N}})_i (1 - k_i)}{1 - (1 - k_i) I_v(P_C)_i} \right]^{-1}. \quad (5.11)$$

Зная  $R$  и  $\mathfrak{G}$ , можно рассчитать температуру  $t^*$  и покомпонентный состав расплава  $C_i^*$  на вершине дендрита:

$$t^* = t_L + \sum_{i=1}^n p_i \frac{(C_0)_i}{1 - (1 - k_i) I_v[(P_C)_i]} - \frac{2\Gamma}{R}, \quad (5.12)$$

$$C_i^* = \frac{(C_0)_i}{1 - (1 - k_i) I_v[(P_C)_i]}. \quad (5.13)$$

На рис. 5.5 показано, как под влиянием различных компонентов стали изменяется скорость роста  $\mathfrak{G}$  и радиус кривизны  $R$  вершины дендрита при различных значениях термического переохлаждения расплава. С повышением величины переохлаждения возрастает отвод тепла в окружающий расплав и увеличивается скорость роста  $\mathfrak{G}$  (приблизительно пропорционально квадрату  $\Delta T_T$ ), при этом в результате усиленного накопления примеси на вершине уменьшается ее радиус кривизны  $R$ . При введении в сталь ряда компонентов их влияние существенно зависит не только от сочетания параметров  $D_i^l$ ,  $k_i$ ,  $p_i$ , но и от содержания компонента  $C_i^0$  в сплаве.

Исследование раздельного введения в расплав компонентов стали показало, что наиболее сильное удельное (на 1 %) влияние на параметры дендритного роста оказывают С, S и Р, имеющие наименьшие значения коэффициента распределения с железом ( $0 < k < 0,3$ ), слабее всего воздействие хрома и никеля, у которых коэффициент распределения близок к единице ( $0,8 < k < 1$ ). Увеличение содержания углерода в углеродистых сталях (15Л – 45Л) заметно отражается на характеристиках  $\mathfrak{G}$  и  $R$ . Среднеуглеродистые низколегированные стали (35ХМЛ, 35ХНЛ, 35ХН2МЛ) имеют параметры  $R$  и  $\mathfrak{G}$ , мало различающиеся между собой. Повышение содержания хрома и углерода в

хромистых сталях (12Х13, 12Х17, 40Х13) дает ощутимый эффект снижения  $R$  и повышения  $\vartheta$ .

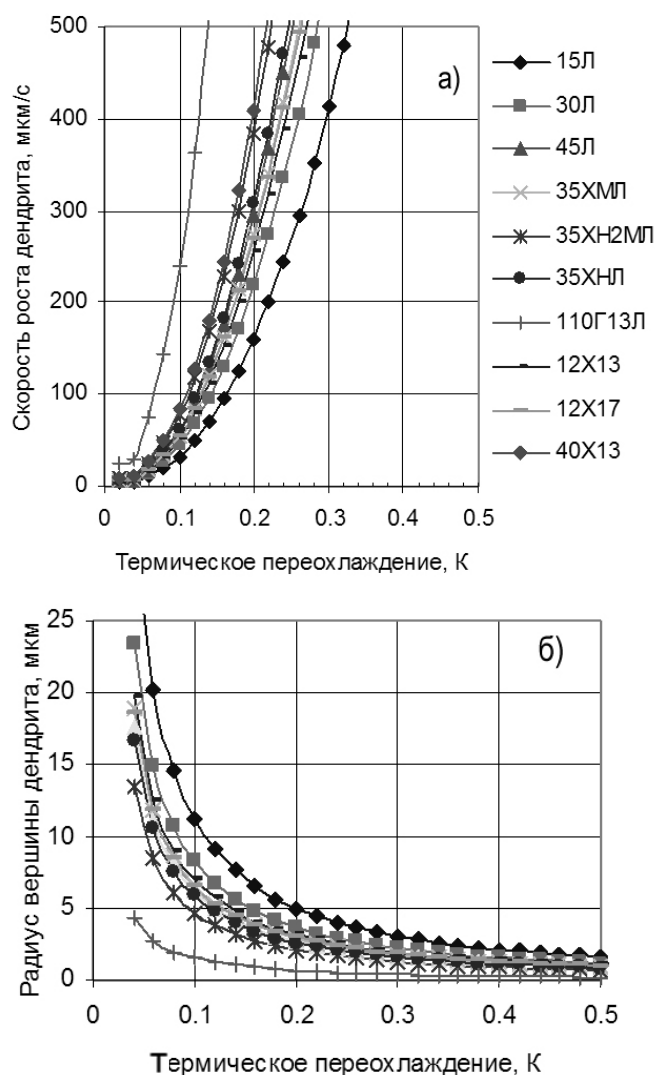


Рис. 5.5. Зависимость скорости роста (а) и радиуса вершины (б) ствола дендрита различных марок сталей от термического переохлаждения

Высоколегированная сталь 110Г13Л, отличающаяся повышенным содержанием углерода и марганца, выделяется от ранее рассмотренных марок наиболее высокой скоростью роста и малым радиусом вершины. Выявленные особенности параметров  $R$  и  $\vartheta$  в свою очередь оказывают влияние на формирование междоусных промежутков дендрита (см. формулу (5.14)).

В доэвтектических чугунах в сравнении со сталями коэффициенты распределения основных компонентов в аустените заметно отличаются по величине (уменьшаются  $k_{Cr}$  и  $k_{Mn}$  до 0,55...0,60;  $k_C$  и  $k_{Ni}$  несколько увеличиваются –  $k_C$  до 0,40...0,45;  $k_{Ni}$  до 1,1...1,2, т.е. становится больше единицы;  $k_{Si}$  наиболее сильно возрастает и переходит через единицу, меняя направление ликвации с прямой на обратную) и варьируются в сравнительно узких пределах. Влияние накопления примесей при росте дендритов чугуна в первую очередь связано с увеличением их суммарного содержания в сплаве, в связи с чем происходит дополнительное уменьшение радиуса вершины и соответственное повышение скорости роста.

Свободный рост дендритов отличается тем, что его оси и ветви, растущие в контакте с окружающим расплавом, находятся в сходных термических и концентрационных условиях (рис. 5.3) и поэтому имеют близкие значения параметров  $R$  и  $\vartheta$ , что было многократно отмечено при исследовании структуры слитков и отливок, а также установлено прямым наблюдением роста дендритов в модельных растворах хлористого аммония и других прозрачных веществ. Это обстоятельство является важной особенностью развития *равноосной* структурной зоны отливок и позволяет получить для нее ряд результатов, полезных для анализа литейных процессов.

### **5.3.3. Начальные междуосные промежутки боковых ветвей дендрита**

Наиболее важным параметром микроструктуры литого металла являются расстояния между осями второго порядка  $\lambda$ , поскольку они определяют механические (в первую очередь пластические) и ряд эксплуатационных характеристик металла. От величины  $\lambda$  зависят размеры и расположение газовых и неметаллических включений, газоусадочной микропористости, развитие внутريدендритной ликвации, диктующей темп выделения твердой фазы и возникновение неравновесных фаз на заключительном этапе кристаллизации и т.д.



Боковые (вторичные) ветви дендрита (рис. 5.3) возникают на некотором удалении от вершины ствола, где увеличение концентрации компонентов расплава при кристаллизации в условиях неполной диффузии в жидкой фазе вызывает возникновение неустойчивости межфазной границы и инициирует рост случайных выступов, благоприятно (ортогонально) ориентированных в соответствии с кубической кристаллографической структурой относительно оси первого порядка (ствола дендрита).

Теоретическое решение задачи об устойчивости для выступа, образующегося на боковой поверхности первичного дендритного ствола, для многокомпонентных сплавов с учетом зависимости радиуса кривизны  $R$  и скорости роста  $\mathfrak{V}$  первичного ствола от принятого термического переохлаждения расплава имеет вид:

$$\frac{\mathfrak{V}R^2}{\tilde{A}} \sum \frac{p_i(1-k_i)(C_0)_i}{(D^l)_i} = \sqrt{2\xi} \left( \frac{\phi^2 - 1}{2\xi} + \left( \frac{2\pi}{\xi} \right)^2 \right), \quad (5.14)$$

где  $\lambda_0$  – начальная ширина междуосных промежутков второго порядка, возникающих на боковой поверхности дендритного ствола и затем претерпевающих укрупнение в результате коалесценции (см. разд. 5.3.4);  $\xi = \lambda_0/R$ ;  $\phi$  – волновое число ( $\phi = 4$  для решетки с кубической симметрией). Характеристическое значение отношения  $\lambda_0/R$  для исследованных сплавов составляет 2,3...2,5, что было подтверждено экспериментальными данными.

Основным кинетическим фактором, который определяет скорость роста дендритных стволов и ветвей, а также соответствующую интенсивность накопления примесей на их поверхности и возникновение боковых ветвей, является термическое переохлаждение. Оно, в свою очередь, является функцией как тепловых условий (исходный перегрев расплава, интенсивность теплоотвода, скрытая теплота кристаллизации, теплоемкость расплава и т.д.), так и физико-химических факторов (термодинамические параметры, свойства и удельное содержание активных включений, образование самопроизвольных зародышей и др.).

Сопоставление значений начальных междуосных промежутков для дендритов стали разных марок (рис. 5.6) показывает, что влияние компонентов однозначно соответствует их влиянию на параметры  $R$  и  $\mathcal{Q}$  роста дендритных стволов (рис. 5.5), поскольку повышение скорости роста вызывает измельчение  $\lambda_0$ , что хорошо известно из многочисленных экспериментальных данных о конечных значениях междуосных промежутков, регистрируемых при исследовании структуры литых заготовок и описываемых эмпирическими уравнениями типа  $\lambda = KV^a G^{-b} C_0^{+c}$  в зависимости от состава сплава ( $C_0$ ) и условий затвердевания ( $V$  – скорость кристаллизации,  $G$  – градиент температуры).

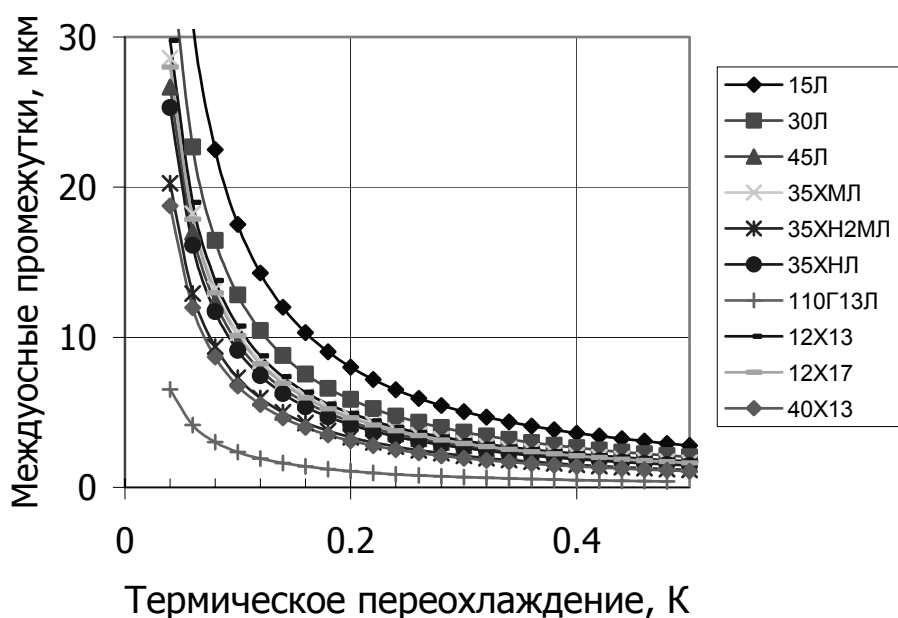


Рис. 5.6. Изменение начальных междуосных промежутков дендритов различных марок сталей в зависимости от термического переохлаждения

#### 5.3.4. Коалесценция боковых ветвей дендрита

Первоначально возникшие вблизи вершины дендритного ствола междуосные промежутки боковых ветвей  $\lambda_0$  не сохраняются неизменными до конца затвердевания. Вслед за ритмическим появлением междуосные промежутки претерпевают непрерывное увеличение, которое на этапе свободного роста дендритов обусловлено преимущественно «геомет-

рическим отбором» в результате конкуренции за переохлаждение (пересыщение) среди одинаково ориентированных ветвей (рис. 5.7). На последующем этапе при смыкании дендритов развивается «укрупнение» междуосных промежутков (коалесценция боковых ветвей) при растворении наиболее искривленных участков (тонких ветвей) и переотложении твердой фазы в местах меньшей кривизны межфазной поверхности [11].

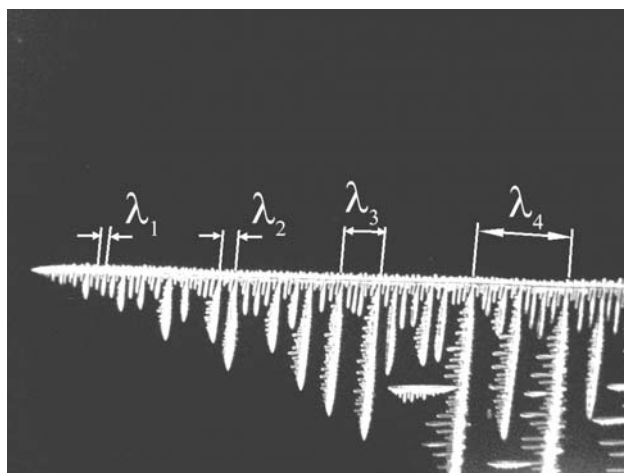


Рис. 5.7. Влияние геометрического отбора на изменение ширины междуосных промежутков боковых ветвей с увеличением расстояния от вершины первичного ствола (раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

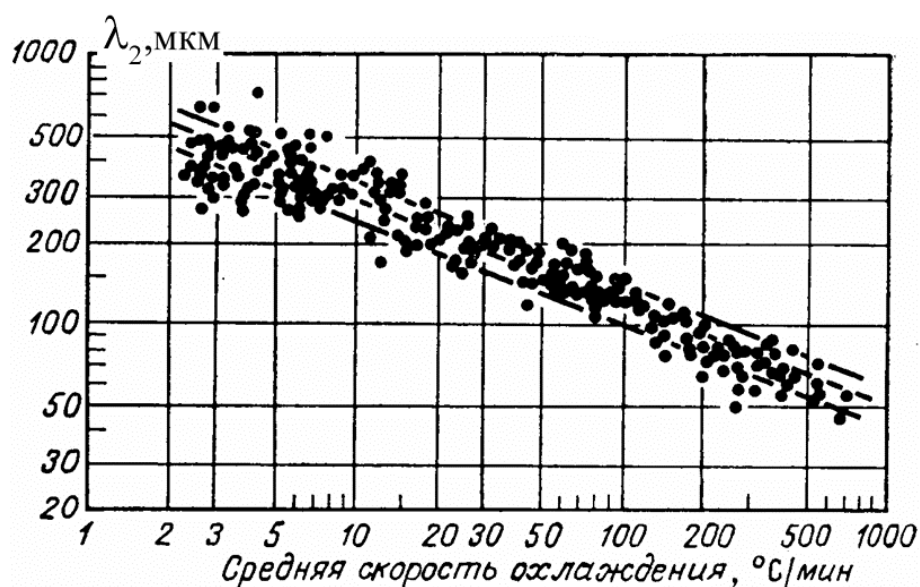


Рис. 5.8. Зависимость величины междуосных промежутков второго порядка для сплавов на основе железа от скорости охлаждения при кристаллизации

Движущей силой процесса коалесценции является термодинамическое различие в величине свободной энергии участков межфазной границы, имеющих различную кривизну, вследствие чего в период затвердевания происходит существенное увеличение междуосных промежутков, вызываемое капиллярными силами и контролируемое диффузионным переносом растворенных компонентов.

Изменение междуосных промежутков  $\lambda(\tau)$  в процессе выделения твердой фазы  $m(\tau)$  описывается уравнением, учитывающим на основе соотношения (5.8) частичное прохождение диффузии в твердой фазе:

$$\lambda^3 = \lambda_0^3 + \frac{\Gamma}{\phi} \tau \sum \frac{D_i^l}{p_i(C_0)_i (1 - k_i) [1 - m(1 - \sigma_i k_i)]^{\frac{k_i - 1}{1 - \sigma_i k_i}}}, \quad (5.15)$$

где  $\phi$  – геометрический параметр, учитывающий принятую модель коалесценции.

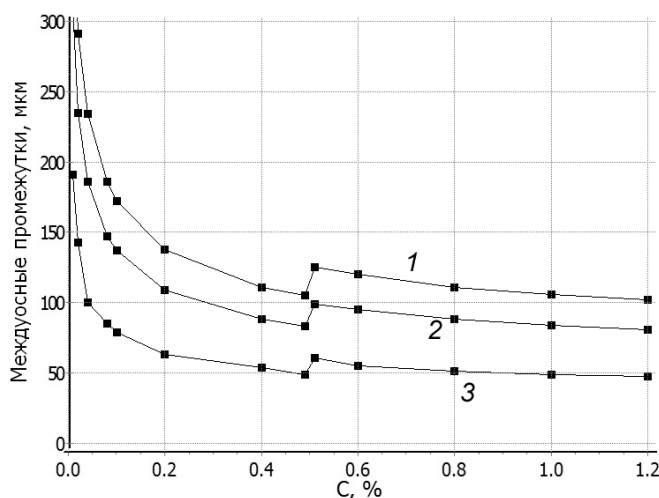


Рис. 5.9. Изменение конечной ширины междуосных промежутков дендритов (а) и продолжительности затвердевания (б) в зависимости от толщины отливок  $X$  и содержания углерода в сплавах Fe-C  
 $X$ , м: 1 – 0,10; 2 – 0,05; 3 – 0,01

Расчетные значения междуосных промежутков (рис. 5.9) удовлетворительно согласуются с размерами дендритных ячеек, которые регистрируют экспериментально в сплавах на основе железа и описывают в зависимости от условий затвердевания степенными формула-

ми вида  $\lambda \approx (\tau_3^*)^{0,3}$  или  $\lambda \approx (V_0)^{-0,3}$ , где  $V_0$  – скорость охлаждения (рис. 5.8), хотя влияние содержания углерода носит сложный характер и значительно отличается в различных публикациях, что связано с проявлением факторов металлургической природы.

Непрерывное изменение междоусных промежутков дендритов в процессе затвердевания оказывает важное влияние на развитие в них дендритной ликвации и темп выделения твердой фазы, непосредственно связанный с перераспределением компонентов между фазами.

### 5.3.5. Влияние параметров дендритной структуры на ход процесса кристаллизации

Связь между количеством твердой фазы  $m$  и изменением температуры сплава  $\Delta t = t_L - t$  относительно ликвидуса  $t_L$  дает соотношение:

$$C_0 [1 - (1 - \sigma k) m]^{\frac{(1-k)}{(1-\sigma k)}} = C_0 + \frac{\Delta t}{\delta}, \quad (5.16)$$

в котором левая часть описывает изменение концентрации жидкой фазы  $C^l(m)$  при неравновесной кристаллизации согласно формуле (5.8), а правая отражает ее ход  $C^l(\Delta t)$  при соответствующем понижении температуры при прямолинейном характере линий ликвидуса и солидуса. Из (5.16) непосредственно следует уравнение:

$$m = \frac{1}{(1 - \sigma k)} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{\Delta t}{p C_0} \right)^{\frac{(1-\sigma k)}{(1-k)}} \right], \quad (5.17)$$

которое описывает ход кристаллизации  $m(\Delta t)$  бинарного сплава и его зависимость от физико-химических параметров сплава и геометрии диаграммы состояния ( $p, k, C_0$ ), а также теплофизических и диффузионных условий формирования микроструктуры ( $D^s, \vartheta, \lambda$ ).

Уравнение (5.17), связывающее понижение температуры относительно ликвидуса в результате перераспределения компонентов между жидкой и твердой фазой с учетом частичного протекания диффузии в твердой фазе ( $0 < \sigma < 1$ ), обобщается на случай многокомпо-

нентного сплава, содержащего  $n$  компонентов с различными значениями  $p_i$ ,  $k_i$ ,  $(C_0)_i$ ,  $D_i^s$  [2]:

$$\Delta t = \sum_{(n)} \Delta t_i = \sum_{(n)} p_i (C_0)_i \left\{ \left[ 1 - (1 - \sigma_i k_i) m \right]^{\frac{(k_i-1)}{(1-\sigma_i k_i)}} - 1 \right\}. \quad (5.18)$$

Уравнение (5.18) дает выражение для расчета температурного интервала затвердевания при неравновесных условиях произвольной интенсивности ( $0 < \sigma_i < 1$ ), если положить  $m = 1$ :

$$\Delta t_{LS} = \sum_n p_i (C_0)_i \left[ (\sigma_i k_i)^{\left( \frac{k_i-1}{1-\sigma_i k_i} \right)} - 1 \right], \quad (5.19)$$

где суммирование производится для всех компонентов сплава.

Расчеты хода неравновесной кристаллизации, произведенные для условий, отвечающих интенсивности теплоотвода при затвердевании стальных отливок и слитков, показывают, что вклад компонентов замещения (Si, Mn, Cr, Ni и др.) в понижение температуры кристаллизующегося металла вследствие малости значений  $\sigma_i$  в формуле (5.18) незначителен, вследствие чего определяющее влияние на ход кристаллизации стали оказывает углерод. В силу того, что углерод обладает наиболее высокой диффузионной подвижностью как в жидкой, так и в твердой фазе, процесс выделения твердой фазы при кристаллизации многокомпонентных сплавов системы Fe-C- $\Sigma X_i$  в условиях формирования отливок и слитков происходит с незначительным отклонением от равновесия (см. разд. 5.4).

Для внеперитектических сплавов, в которых  $C_0 < C_B$  и первичной фазой является  $\delta$ -феррит, имеющий весьма высокое значение коэффициента диффузии углерода  $D_C^\delta$  (см. табл. 5.3), процесс выделения первичной твердой фазы происходит при  $\sigma_C \approx 1$ , вследствие чего отклонение от равновесия (по количеству выделившихся фаз и содержанию в них углерода) незначительно. Во внеперитектических сплавах, в которых  $C_0 > C_B$  и первичной фазой является аустенит, величина  $\sigma_C$  снижается соответственно более низкому значению  $D_C^\gamma$  в

аустените ( $D_C^\gamma \ll D_C^\delta$ ), что приводит к заметному отклонению от равновесного характера кристаллизации.

Особую группу сплавов составляют высоколегированные стали с весьма низким содержанием углерода (нержавеющие стали), ход кристаллизации которых контролирует не диффузионное поведение углерода, а перераспределение основных компонентов (хрома и никеля), обладающих низкой диффузионной подвижностью в твердой фазе, которая диктует значительное отклонение процесса кристаллизации от равновесия.

Алюминиевые сплавы, образованные компонентами замещения, отличаются низкими значениями коэффициентов диффузии  $D_i^S$  (см. табл. 5.2), однако расчеты показывают, что в процессе кристаллизации обнаруживается заметное проявление диффузии в твердой фазе (рис. 5.10), наиболее существенное в условиях малой интенсивности теплоотвода.

Кинетику неравновесной кристаллизации многокомпонентного сплава характеризует изменение количества твердой фазы  $m(\tau)$ , покомпонентного состава жидкой фазы  $C_i^L(\tau)$  и междоусных промежутков дендритов  $\lambda(\tau)$  при заданных условиях теплоотвода (локальная продолжительность затвердевания  $\tau^*$ ), описываемое системой сопряженных уравнений:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_K \frac{1-m(1-\sigma_i k_i)}{p_i C_i^L (1-k_i)}; \sigma_i = \frac{2\alpha_i}{2\alpha_i + 1}; \alpha_i = \frac{8D_i^S}{\lambda^2} \tau^*; \quad (5.20, a)$$

$$\frac{dC_i^L}{dm} = \frac{C_i^L (1-k_i)}{1-m(1-\sigma_i k_i)}; \quad (5.20, б)$$

$$\frac{d\lambda}{d\tau} = \frac{\Gamma}{3\lambda^2 \varphi} \sum_K \frac{D_i^L}{p_i (1-k_i) C_i^L} \left[ 1 - \frac{m(1-k_i)}{1-m(1-\sigma_i k_i)} \right], \quad (5.20, в)$$

где  $D_i^L$  – коэффициент диффузии в жидкой фазе;  $\Gamma$  – коэффициент Гиббса-Томсона, учитывающий влияние капиллярных сил;  $\varphi$  – морфологический параметр, соответствующий принятой модели коалесценции дендритных ветвей. Первое из уравнений (а) выражает темп выде-

ления твердой фазы при произвольной интенсивности диффузии в ней ( $0 \leq D_i^S \leq \infty$ ) с учетом укрупнения междуосных промежутков  $\lambda(\tau)$  в результате коалесценции; второе ( $\delta$ ) базируется на термодинамической модели изменения состава жидкой фазы  $C_i^L$  при фазовом превращении и при  $\sigma = 0$  (подавление диффузии в твердой фазе,  $D_i^S = 0$ ) дает известное уравнение (5.7); задание  $\sigma = 1$  ( $D_i^S \rightarrow \infty$ ) приводит (5.20,  $\delta$ ) к равновесному соотношению (5.6). Кинетику коалесценции дендритов, связанной с диффузионным переносом выделившейся твердой фазы под влиянием капиллярных сил, описывает третье уравнение ( $\epsilon$ ).

На рис. 5.10 представлен ход кристаллизации сплава Al–4,5 % Cu, полученный на основе решения системы (5.20) в зависимости от характера образующейся дендритной структуры  $\lambda(\tau)$  (рис. 5.10,  $a$ ), диктуемой различной интенсивностью теплоотвода и соответствующей локальной продолжительностью затвердевания  $\tau^*$ . Состав жидкой фазы сплава Al–5 % Cu, находящегося в области твердых растворов (точка предельной растворимости  $C_{\text{п}} = 5,65$  % Cu), в результате неполного прохождения диффузии в твердой фазе при ускоренной кристаллизации достигает эвтектической концентрации  $C_{\text{Э}}$  (рис. 5.10,  $\delta$ ), что вызывает выделение при температуре солидуса  $t_{\text{Э}}$  неравновесной эвтектики (рис. 5.10,  $\epsilon$ ), количество которой изменяется в пределах от  $m_{\text{Э}} = 0$  ( $\sigma = 1$ ) до  $m_{\text{Э}} = 0,09$  ( $\sigma = 0$ ) и заметно снижается с повышением ширины междуосных промежутков  $\lambda(\tau^*)$  от 0,08 до 0,02.

Изменение продолжительности затвердевания  $\tau^*$  (в пределах  $10 \dots 10^4$  с) вызывает расширение междуосных промежутков дендритов  $\lambda$  (от 25 до 220 мкм на момент конца кристаллизации) и существенно сказывается на интенсивности диффузии в твердой фазе – значении параметра  $\sigma$  (рис. 5.10,  $\epsilon$ ), величина которого находится в пределах  $0,2 \dots 0,75$ . Эти результаты, которые хорошо согласуются с данными экспериментов [12], показывают, что ход кристаллизации определяется сочетанием термодинамических, тепловых, диффузионных и кристаллизационных параметров, которые эволюционируют в процессе затвердевания в зависимости от температуры, состава жидкой фазы и



интенсивности теплоотвода, и позволяют использовать представленные модели для прогноза неравномерного распределения структуры и свойств сплавов по сечению отливок.

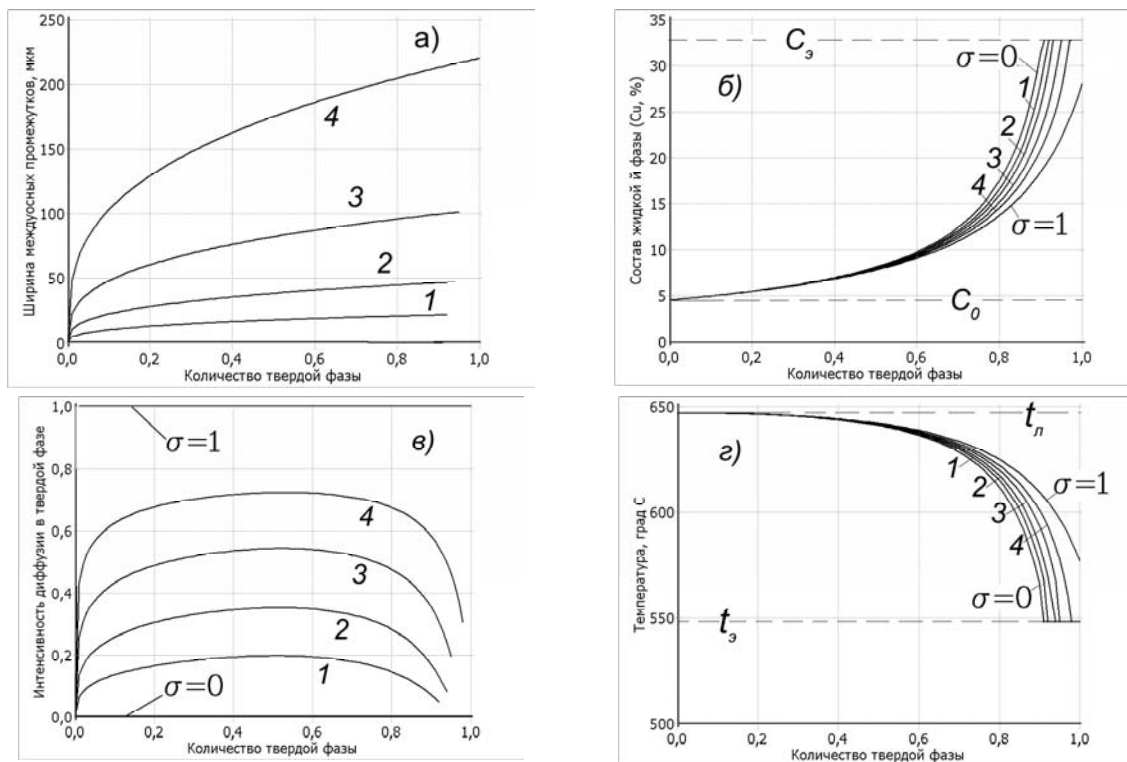


Рис. 5.10. Изменение ширины междусных промежутков дендритов  $\lambda$  (а), состава жидкой фазы  $C_{Cu}$  (б), параметра диффузии в твердой фазе  $\sigma_{Cu}$  (в) и температуры  $t$  (г) при различной локальной продолжительности затвердевания  $\tau^*$  (с): = 10(1);  $10^2$ (2);  $10^3$ (3);  $10^4$ (4)

### 5.3.6. Формирование непрерывного скелета твердой фазы в процессе эволюции дендритной структуры

Наиболее важным для хода литейных процессов в температурном интервале кристаллизации является формирование непрерывного скелета твердой фазы в результате смыкания и срастания разноориентированных ветвей и стволов растущих дендритов. Количество твердой фазы, выделяющейся в сплавах на этапе первичной кристаллизации, достигает значительной доли, вследствие чего дендритные кристаллиты по своему количеству, размерам и морфологии способны достигать стадии взаимного смыкания и сформировать непрерыв-

ный скелет, что приводит к радикальному изменению характера процессов течения, питания, ликвации, объемной и линейной усадки и др. [13 и др.].

Параметры непрерывной твердой фазы – температура  $t_0$  и доля  $m_0$  твердой фазы при ее образовании – образуют непрерывную последовательность критических состояний для различных по природе литейных процессов, возникающих в отливке при переходе из жидкого состояния в твердое, в связи с чем важной является возможность количественного определения этих параметров для их использования при компьютерном моделировании формирования отливок.

Излагаемая ниже аналитическая модель равноосной кристаллизации дендритных кристаллитов позволяет вскрыть влияние факторов различной природы, влияющих на критические параметры непрерывной твердой фазы в момент смыкания дендритных кристаллитов, что может быть поставлено в соответствие с прекращением течения жидко-твердой смеси в результате исчезновения междендритных жидких прослоек и взаимного заклинивания кристаллитов [2].

При неизменной скорости охлаждения сплава  $V_0$  в период формирования скелета ( $V_0 = \text{const}$ ) можно выразить радиус растущих дендритных кристаллитов  $R_d$  и их объемную долю  $m_d$  через известную скорость роста вершины  $\mathfrak{G}$  дендрита уравнением:

$$R_d = \int_0^{\tau} \mathfrak{G} d\tau = \frac{D^l (\Delta T^*)^3}{3\pi \Gamma p C_0 (1-k) V_0}; m_d = \left( \frac{R_d}{R_0} \right)^3, \quad (5.21)$$

где  $\Delta T^*$  – переохлаждение расплава на вершине растущего дендритного ствола (см. формулу (5.9));  $R_0 = (3/4\pi N_d)^{1/3}$  – максимальный радиус кристаллита (первичного зерна), определяемый объемной плотностью зародышей дендритов  $N_d$ . В момент смыкания кристаллитов в непрерывный скелет  $R_d = R_0$ , т.е. при  $m_d = 1$ , критическое содержание твердой фазы  $(m_0)_T$  определяется внутренним строением (морфологией) и объемной долей твердой фазы в объеме дендритного кристаллита:

$$(m_0)_T = \Omega \left( 1 + \frac{3}{2P_d} + \frac{1}{P_d^2} + \frac{1}{4P_d^3} \right), \quad (5.22)$$

где  $\Omega = \frac{C^* - C_0}{C^*(1-k)}$  – относительное пересыщение жидкой фазы  $C^*$  на вершине дендрита,  $P_d = \mathfrak{G}R_d/2D^l$  – число Пекле, определяемое радиусом дендритного зерна  $R_d$ . Изменение состава сплава  $C_0$  отражается как на характере роста дендритного кристаллита, так и на изменении его разветвленности (внутридендритной морфологии), формируя непрерывный скелет при различных значениях  $(m_0)_T$  и  $(t_0)_T$ .

Критическая доля твердой фазы  $(m_0)_T$ , как следует из формул (5.21) – (5.22), определяется термическими ( $\Delta T^*$ ,  $\mathfrak{G}$ ) и диффузионными ( $D^l$ ,  $C^*$  и т.д.) условиями роста дендритов, а также размерами области их роста до смыкания  $R_0$  (т.е. количеством зародышей в единице объема  $N_d$ ), в связи с чем ширина температурного интервала образования непрерывной твердой фазы  $(\Delta t_0)_T = t_L - (t_0)_T$  зависит от количества и состава вводимых модификаторов, степени рафинирования расплава от активных включений, определяющих максимальное переохлаждение при образовании зародышей, и условий роста первичных дендритных осей.

Результаты расчета по формуле (5.22), приведенные на рис. 5.12, показывают, что смыкание дендритов происходит при температуре, находящейся вблизи ликвидуса, при содержании твердой фазы  $(m_0)_T$ , изменяющемся в пределах от 0,08 до 0,16 в зависимости от толщины отливки (скорости роста и объемной плотности дендритов) и содержания углерода (в области выделения  $\delta$ -фазы при  $C_0 < C_B$ ). Увеличение содержания углерода вызывает расширение температурного интервала  $(\Delta t_0)_T$ , что связано с понижением темпа выделения твердой фазы вблизи ликвидуса, и одновременно приводит к уменьшению  $(m_0)_T$  в связи с более активным накоплением растворенных компонентов на фронте кристаллизации и интенсивным ветвлением дендритов. В сплавах, кристаллизующихся с выделением  $\gamma$ -фазы ( $C_0 > C_B$ ), сокращается температурный

интервал  $(\Delta t_0)_T$  и снижается величина  $(m_0)_T$ , их значения практически не изменяются с повышением содержания углерода (выше 0,5 %).

Количественная оценка последующей стадии формирования непрерывного скелета – формирования твердых сростков между дендритными кристаллитами после их смыкания в результате затвердевания разделяющих их прослоек жидкой фазы – может быть сделана на основе расчета диффузионного накопления примеси на вершине растущего дендритного ствола. При понижении температуры сплава до значения, отвечающего температуре ликвидуса жидких прослоек, находящихся в местах стыков дендритных стволов и ветвей, происходит их затвердевание с образованием непрерывного скелета твердой фазы. Температура ликвидуса многокомпонентного сплава, находящегося в местах формирования сростков, определяет температуру формирования непрерывного скелета, которая может рассматриваться как температурная граница  $(t_0)_\Phi$  начала фильтрационного режима течения внутридендритной жидкой фазы:

$$(t_0)_\Phi = t_L(C_0) - \sum p_i(C_0)_i \frac{(1 - k_i)Iv[(P_C)_i]}{1 - (1 - k_i)Iv[(P_C)_i]}, \quad (5.23)$$

где  $t_L(C_0)$  – температура ликвидуса многокомпонентного сплава исходного состава. Как следует из этого выражения, величину смещения линии  $t_0(C_0)$  относительно линии ликвидуса  $t_L(C_0)$  диаграммы состояния определяют условия накопления компонентов сплава, оцениваемые величиной диффузионного критерия Пекле  $P_C$  и параметрами диаграммы состояния  $(p_i, k_i)$ , контролирующими темп выделения твердой фазы при температуре ликвидуса. По известному значению  $(t_0)_\Phi$  с помощью уравнения (5.18), описывающего ход неравновесной кристаллизации многокомпонентных сплавов, возможно численно рассчитать соответствующее значение критической доли твердой фазы  $(m_0)_\Phi$ , что позволяет учесть взаимное влияние всех компонентов сплава.

При кристаллизации сплавов Fe-C- $\Sigma X_i$ , когда ход выделения первичной твердой фазы ( $\delta$ -Fe или  $\gamma$ -Fe) определяется преимущественно

перераспределением углерода между твердой и жидкой фазами, можно выразить количество твердой фазы  $(m_0)_\Phi$  в момент образования непрерывного скелета для квазибинарной системы Fe-C с помощью уравнения:

$$(m_0)_\Phi = \frac{1}{(1 - \sigma_C k_C)} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{(\Delta t_0)_\Phi}{\rho_C C_0} \right)^{\frac{(1 - \sigma_C k_C)}{(1 - k_C)}} \right]. \quad (5.24)$$

При подстановке выражения для  $(\Delta t_0)_\Phi$  из формулы (5.23) после несложных преобразований (при  $i = 1$ ) можно получить аналитическое выражение для нахождения  $(m_0)_\Phi$ :

$$(m_0)_\Phi = \frac{1}{(1 - \sigma_C k_C)} \left[ 1 - \left[ 1 - (1 - k) I\nu(P_C) \right]^{\frac{(1 - \sigma_C k_C)}{(1 - k_C)}} \right], \quad (5.25)$$

позволяющее выявить основные физико-химические факторы, определяющие формирование непрерывной твердой фазы при дендритном характере кристаллизации. К ним в первую очередь относятся диффузионные условия в жидкой и твердой фазе (коэффициент распределения  $k_C$ , ширина междоузельных промежутков  $\lambda$ , коэффициенты диффузии  $D^l$  и  $D^s$ ), а также скорость роста  $\mathfrak{V}$  и радиус кривизны вершины дендрита  $R$ , зависящие непосредственно от состава сплава по углероду  $C_0$  и тепловых условий (переохлаждение расплава  $\Delta T_T$ , теплоемкость  $c$ , скрытая теплота кристаллизации  $L$  и др.).

На рис. 5.11 приведены расчетные кривые изменения  $(t_0)_\Phi$  согласно уравнению (5.23) в зависимости от величины термического переохлаждения в сопоставлении с квазибинарной диаграммой состояния системы Fe-C- $\Sigma X_i$  с нанесенными границами количества твердой фазы при кристаллизации для различных условий охлаждения и содержания углерода. Результаты расчета показывают, что линии образования непрерывной твердой фазы при срастании дендритных кристаллитов в сплавах системы Fe-C- $\Sigma X_i$  располагаются непосредственно вблизи ликвидуса, что связано с интенсивной диффузией

углерода и других компонентов в расплаве вследствие высокого значения коэффициента диффузии  $D_i^l$ .

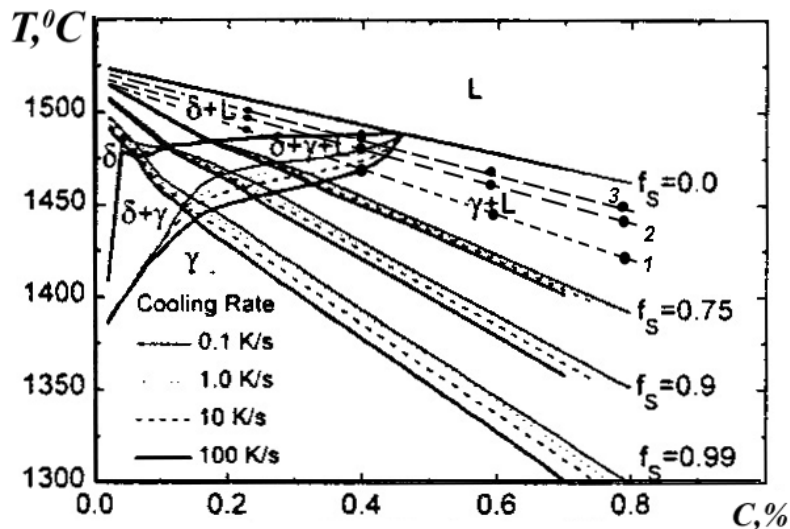


Рис. 5.11. Температура образования непрерывной твердой фазы ( $t_{0Ф}$ ) (пунктир) в системе Fe-C- $X_i$  ( $X_i = \text{Si, Mn, S, P}$ ) в сопоставлении с изменением количества твердой фазы  $f_s = 0 \dots 0,99$  при различных скоростях охлаждения (0,1...100 K/c). Термическое переохлаждение  $\Delta T$ , К: 2,0 (1); 1,0 (2); 0,5 (3)

Критические условия для формирования усадочных пустот (пористости) возникают при фильтрации расплава вследствие снижения коэффициента проницаемости дендритного скелета твердой фазы  $k_{\Pi}$  до величины, при которой поток фильтрующегося расплава  $q_{\Phi}$  становится недостаточным для компенсации объемной усадки  $q_{\epsilon}$  при затвердевании:

$$q_{\Phi} = \frac{k_{\Pi}}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \leq q_{\epsilon} = \epsilon_{V3} \frac{\partial \xi}{\partial \tau},$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость расплава;  $g$  – ускорение силы тяжести;  $\partial P / \partial x$  – градиент давления в зоне затвердевания;  $\epsilon_{V3}$  – коэффициент объемной усадки при затвердевании;  $\partial \xi / \partial \tau$  – линейная скорость затвердевания. Из приведенного соотношения следует выражение для оценки критического значения коэффициента проницаемости  $(k_{\Pi})_{кр}$ :

$$(k_{\Pi})_{кр} \leq \mu \epsilon_{V3} \left( \frac{\partial \xi}{\partial \tau} \right) \left( \frac{\partial x}{\partial P} \right),$$

где изменение величины  $k_{\Pi}$  в зависимости от дисперсности дендритной структуры  $\lambda(\tau)$  и количества выделившейся твердой фазы  $m(\tau)$  описывает формула Козени, что позволяет рассчитать  $(m_0)_{\Pi}$  на основе соотношения:

$$(k_{\Pi})_{\text{кр}} = k_0 \frac{\lambda^2 [1 - (m_0)_{\Pi}^3]}{(m_0)_{\Pi}^2}.$$

Здесь кинетика теплоотвода и темп выделения твердой фазы задают зависимости  $m(\tau)$  и  $t(\tau)$ , в то время как изменение  $\lambda(\tau)$  определяет кинетика коалесценции. Критические условия для фильтрации расплава при формировании пористости в сплавах перитектического типа ( $C_0 < C_B$ ) в зависимости от условий затвердевания и характера формирующейся дендритной структуры  $\delta$ -фазы соответствуют значениям  $(m_0)_{\Pi} = 0,70 \dots 0,82$  при  $(k_{\Pi})_{\text{кр}} = 1 \cdot 10^{12} \text{ м}^2$  и  $\lambda = 120 \text{ мкм}$ . Линии  $(t_0)_{\Pi}$  (рис. 5.12) располагаются вблизи солидуса и достигают уровня перитектической температуры в окрестности точки  $(C_J)$ .

На рис. 5.12 сопоставлены расчетные температурные зависимости параметров непрерывной твердой фазы  $(t_0)_T$ ,  $(t_0)_{\Pi}$  и  $(t_0)_F$  перитектических сплавов системы Fe-C (для отливок с приведенной толщиной 0,05 м, затвердевающих в песчаной форме).

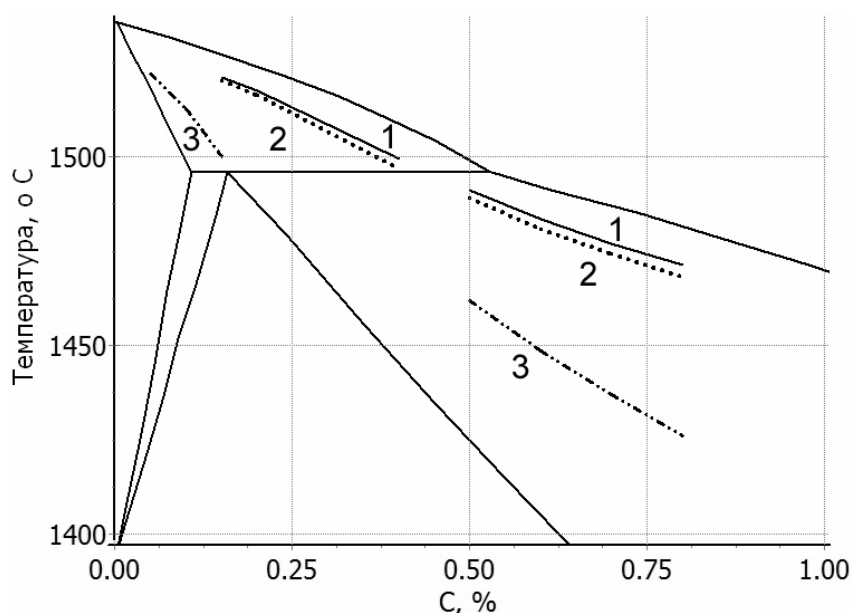


Рис. 5.12. Температурные границы  $(t_0)_T$  (1),  $(t_0)_F$  (2) и  $(t_0)_{\Pi}$  (3) образования непрерывной твердой фазы в сплавах системы Fe-C

Внеперитектические сплавы, кристаллизующиеся с выделением  $\gamma$ -фазы ( $C_0 > C_B$ ), при тех же условиях характеризуются более высоким значением  $(m_0)_\Phi = 0,78 \dots 0,90$  и значительно меньшим смещением к линии солидуса, что согласуется с известным из практики сокращением ширины междоосных промежутков с повышением содержания углерода.

#### 5.4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРИТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Отличительная особенность перитектического превращения в стали, в котором участвуют три фазы ( $\delta$ ,  $\gamma$  и  $L$ ), заключается в том, что при скоростях охлаждения, присущих промышленным отливкам и слиткам, вскоре после начала перитектической реакции  $\delta + L \rightarrow \gamma$  выделения  $\gamma$ -фазы покрывают участки первичной  $\delta$ -фазы сплошной оболочкой, вследствие чего дальнейший ход перитектического превращения представляет собой протекание двух параллельно и взаимозависимо происходящих процессов выделения  $\gamma$ -фазы (рис. 5.13):

- образование  $\gamma$ -фазы в результате превращения  $\delta \rightarrow \gamma$  при насыщении слоя  $\delta$ -фазы, примыкающей к границе  $\gamma/\delta$ , углеродом, переносимым за счет диффузии в слое  $\gamma$ -фазы, с сохранением концентрации углерода в  $\delta$ -фазе  $C^{\delta/\gamma}$  практически неизменной;
- образование  $\gamma$ -фазы в результате превращения  $L \rightarrow \gamma$  вследствие непрерывного перемещения границы  $L/\gamma$ , сопровождаемого отводом углерода, при сохранении концентрации углерода в расплаве  $C^{L/\gamma}$  практически неизменной.

Важным условием непрерывного протекания перитектического превращения согласно такой схеме является то, что его ход определяется скоростью диффузионного переноса избыточного углерода от границы  $L/\gamma$  к границе  $\gamma/\delta$ , в связи с чем скорости перемещения этих границ ( $\mathcal{V}^{L/\gamma}$  и  $\mathcal{V}^{\gamma/\delta}$ ), скорость диффузии углерода через оболочку  $\gamma$ -фазы, окружающей остаточную  $\delta$ -фазу, а также скорость отвода теплоты кристаллизации оказываются взаимозависимыми. Первостепен-



ное значение для хода диффузии имеет распределение углерода в  $\gamma$ -фазе, поэтому необходимый перепад концентраций в ней ( $C^{\gamma/L} - C^{\gamma/\delta}$ ) для системы Fe-C может быть обеспечен только при наличии соответствующего переохлаждения  $\Delta T$  относительно перитектической температуры  $t_P$  (рис. 5.13, а).

В результате перемещения границы  $L/\gamma$  на  $dm^{L/\gamma}$  со скоростью  $\vartheta^{L/\gamma}$  в  $\gamma$ -фазе накапливается избыточный углерод ( $C^{L/\gamma} - C^{\gamma/L}$ ), который под влиянием перепада концентраций ( $C^{\gamma/L} - C^{\gamma/\delta}$ ) путем диффузии переносится к границе  $\gamma/\delta$ , где происходит эквивалентное выделение углерода ( $C^{\gamma/\delta} - C^{\delta/\gamma}$ ), приводящее к перемещению границы  $\gamma/\delta$  на  $dm^{\gamma/\delta}$  со скоростью  $\vartheta^{\gamma/\delta}$ .

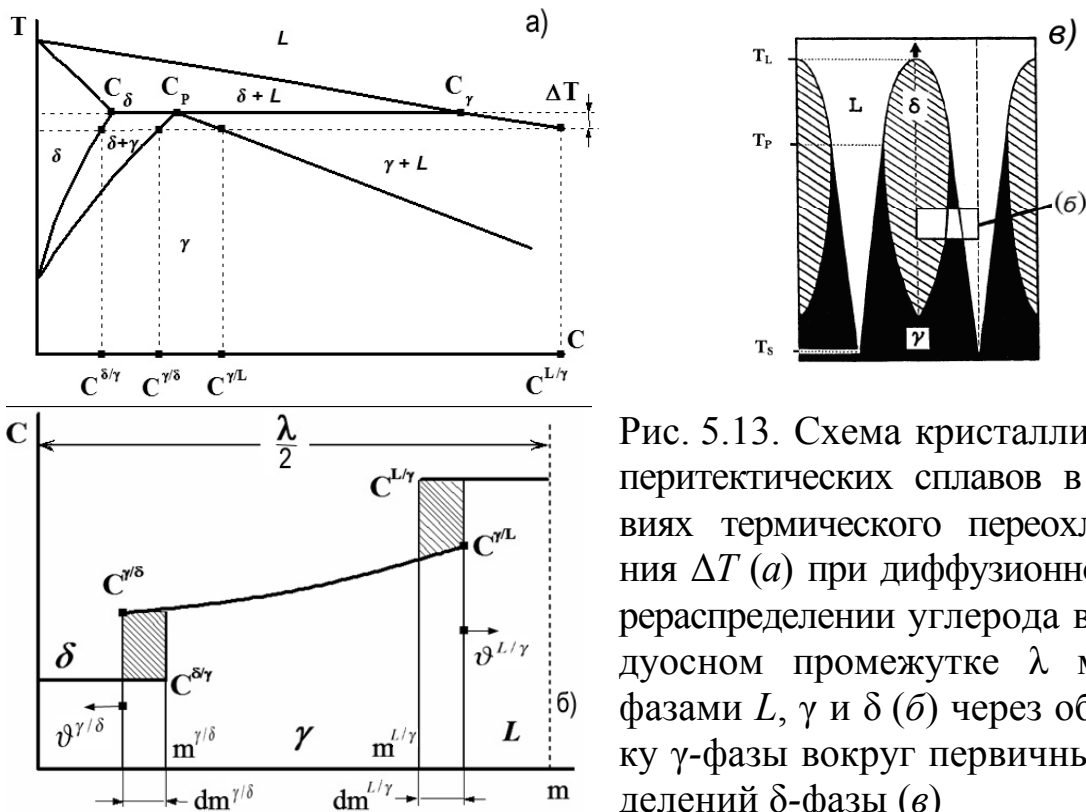


Рис. 5.13. Схема кристаллизации перитектических сплавов в условиях термического переохлаждения  $\Delta T$  (а) при диффузионном перераспределении углерода в двухфазном промежутке  $\lambda$  между фазами  $L$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  (б) через оболочку  $\gamma$ -фазы вокруг первичных выделений  $\delta$ -фазы (в)

Соотношение скоростей кристаллизации на границах фаз  $L/\gamma$  и  $\gamma/\delta$  определяется условием материального баланса и для равновесных условий имеет вид:

$$\frac{\vartheta^{L/\gamma}}{\vartheta^{\gamma/\delta}} = \frac{C_P - C_\delta}{C_\gamma - C_P},$$

при наличии переохлаждения  $\Delta T$  это соотношение существенно изменяется:

$$\frac{\vartheta^{L/\gamma}}{\vartheta^{\gamma/\delta}} = \frac{C^{\gamma/\delta} - C^{\delta/\gamma}}{C^{L/\gamma} - C^{\gamma/L}}, \quad (5.26)$$

поскольку связано с геометрией диаграммы состояния и учитывает сдвиг концентраций на межфазных границах  $C^{\gamma/\delta}$ ,  $C^{\delta/\gamma}$ ,  $C^{L/\gamma}$  и  $C^{\gamma/L}$  относительно равновесных значений  $C_\delta$ ,  $C_\gamma$  и  $C_P$ , выражаемый через переохлаждение  $\Delta T$  и наклон  $p_i$  соответствующих линий диаграммы состояния (рис. 5.13, а).

В уравнении (5.26) скорость  $\vartheta^{L/\gamma} = \lambda/2 \, dm/d\tau$  межфазной границы  $L/\gamma$  задана условиями теплоотвода, который определяет скорость выделения твердой фазы  $m$  при ширине дендритной ячейки  $\lambda$  и в свою очередь диктует достижение переохлаждения  $\Delta T$ , поддерживающего за счет возникновения перепада концентраций ( $C^{\gamma/L} - C^{\gamma/\delta}$ ) перенос углерода с необходимой интенсивностью:

$$\vartheta^{L/\gamma} (C^{L/\gamma} - C^{\gamma/L}) = D^\gamma \frac{C^{\gamma/L} - C^{\gamma/\delta}}{\frac{\lambda}{2} m^\gamma},$$

где  $m^\gamma$  – количество выделившейся  $\gamma$ -фазы;  $D^\gamma$  – коэффициент диффузии углерода в  $\gamma$ -фазе. После несложных преобразований можно получить уравнение, связывающее необходимое переохлаждение  $\Delta T_D$  с диффузионными параметрами процесса:

$$\Delta T_D = \frac{\lambda \vartheta^{L/\gamma} (C_\gamma - C_P)}{2\Omega D^\gamma} m^\gamma; \quad \Omega = \frac{1}{p^{\gamma/\delta}} - \frac{1}{p^{\gamma/L}}. \quad (5.27)$$

Уравнение (5.27) показывает, что, в отличие от кристаллизации однокомпонентных систем (см. разд. 5.2, формула (5.4)), в которых переохлаждение является фактором обратной связи между теплоотводом и выделением теплоты фазового превращения, при перитектиче-

ской кристаллизации в бинарной системе величина переохлаждения  $\Delta T_D$  определяет достижение взаимного баланса тепловых условий, задающих скорость фазового превращения  $\vartheta^{L/\gamma} = \lambda/2 \, dm/d\tau$ , и диффузионных условий, которые зависят от параметров диаграммы состояния ( $C_\gamma, C_P, p_i$ ), дендритной морфологии ( $\lambda$ ) и коэффициента диффузии в твердой фазе ( $D^\gamma$ ). Полнота прохождения перитектического превращения зависит от соотношения  $\Delta T_D$  и термического переохлаждения  $\Delta T$ : при  $\Delta T_D \ll \Delta T$  интенсивный диффузионный поток обеспечивает полную реализацию превращения, при  $\Delta T_D \gg \Delta T$  подавление диффузионного переноса способно привести к подавлению перитектического превращения и вследствие этого – к сохранению ниже солидуса остаточной (переохлажденной)  $\delta$ -фазы, что наблюдается при кристаллизации нержавеющей сталей.

Распределение углерода в аустените на момент окончания кристаллизации формируется в результате сочетания двух процессов: непосредственного выделения аустенита из жидкой фазы при  $k_C^{L/\gamma} < 1$  на участке протяженностью  $\lambda/2(1 - m_\delta^H)$ , а также путем перекристаллизации первичной  $\delta$ -фазы на участке  $\lambda/2m_\delta^H$  с коэффициентом распределения  $k_C^{\delta/\gamma} > 1$ , где  $m_\delta^H$  – количество первичной  $\delta$ -фазы к началу перитектического превращения. При этом, как многократно установлено прямыми микроструктурными наблюдениями, выделяющаяся  $\gamma$ -фаза наследует морфологию дендритных выделений первичной  $\delta$ -фазы.

Для анализа перераспределения элементов между фазами на различных стадиях неравновесной кристаллизации сплавов Fe-C-X<sub>i</sub>, в том числе при перитектическом превращении, реализуемом путем сопряженного протекания превращений ( $\delta \rightarrow \gamma$ ) и ( $L \rightarrow \gamma$ ) на разделенных межфазных границах, рассчитывали изменение состава образующейся твердой фазы  $C_S^*$  по ходу кристаллизации ряда бинарных систем на основе уравнения (5.8):

$$C_S^* = kC_0 \left[ 1 - (1 - \sigma k)m \right]_{(1-\sigma k)}^{(k-1)}; \quad \sigma = \frac{2\alpha}{1 + 2\alpha}; \quad \alpha = \frac{8D^s}{9\lambda}, \quad (5.28)$$

полученного для условий равномерного распределения компонентов в жидкой фазе ( $D^l \rightarrow \infty$ ) и локального равновесия на межфазной границе ( $k = C^s/C^l = \text{const}$ ) при частичном ( $0 < \sigma < 1$ ) протекании диффузии в образующейся твердой фазе. В расчетах по формуле (5.28) учитывали различие коэффициентов диффузии  $D^s$  при кристаллизации  $\delta$ - или  $\gamma$ -фазы, а также изменение междоузльных промежутков дендритов ( $\lambda = 10 \dots 10^3$  мкм) при варьировании скорости кристаллизации ( $\mathfrak{V} = 1 \dots 200$  мкм/с), что позволило в совокупности исследовать влияние кинетики диффузии в широких пределах (параметр  $\alpha = 10^{-3} \dots 10^2$ ). Дополнительно проводили сравнительный расчет для условий равновесной ( $D^l = D^s = \infty$ ;  $\sigma = 1$ ) и нормальной неравновесной ( $D^l = \infty$ ;  $D^s = 0$ ;  $\sigma = 0$ ) кристаллизации по уравнениям (5.7). В качестве примера на рис. 5.14 приведены характерные расчетные зависимости для систем  $\text{Fe}^{\delta,\gamma}\text{-C}$  (компонент внедрения) и  $\text{Fe}^{\delta,\gamma}\text{-Si}$  (компонент замещения). Их взаимное расположение наглядно показывает различие характера диффузионных процессов на межфазной границе при кристаллизации низкоуглеродистых и низколегированных сплавов железа.

Сравнительный анализ интенсивности диффузионных процессов при кристаллизации сплавов Fe-C показывает, что в широком интервале условий литья (по скорости кристаллизации  $\mathfrak{V}$  и соответствующей величине междоузльных промежутков  $\lambda$ ) содержание углерода – элемента внедрения, выделяющегося в  $\delta$ - или  $\gamma$ -фазе, близко к равновесному (рис. 5.14, *a-b*), что связано с достаточно высокими значениями коэффициентов диффузии углерода в  $\delta$ - и  $\gamma$ -Fe (см. табл. 5.3). Вследствие этого дополнительно введенный параметр  $\beta$ , являющийся мерой диффузионного выравнивания состава твердой фазы при кристаллизации

$$\beta = \frac{(C_S/C_0)_N - (C_S/C_0)}{(C_S/C_0)_N - (C_S/C_0)_E} \quad (5.29)$$

для сплавов Fe-C близок к единице (рис. 5.15), что отвечает практически равномерному распределению углерода в твердой фазе. В соот-

ношении (5.29) значения  $(C_S/C_0)_E$  и  $(C_S/C_0)_N$  определены соответственно для условий равновесной кристаллизации ( $\sigma = 1$ ) и отсутствия диффузии в твердой фазе ( $\sigma = 0$ ).

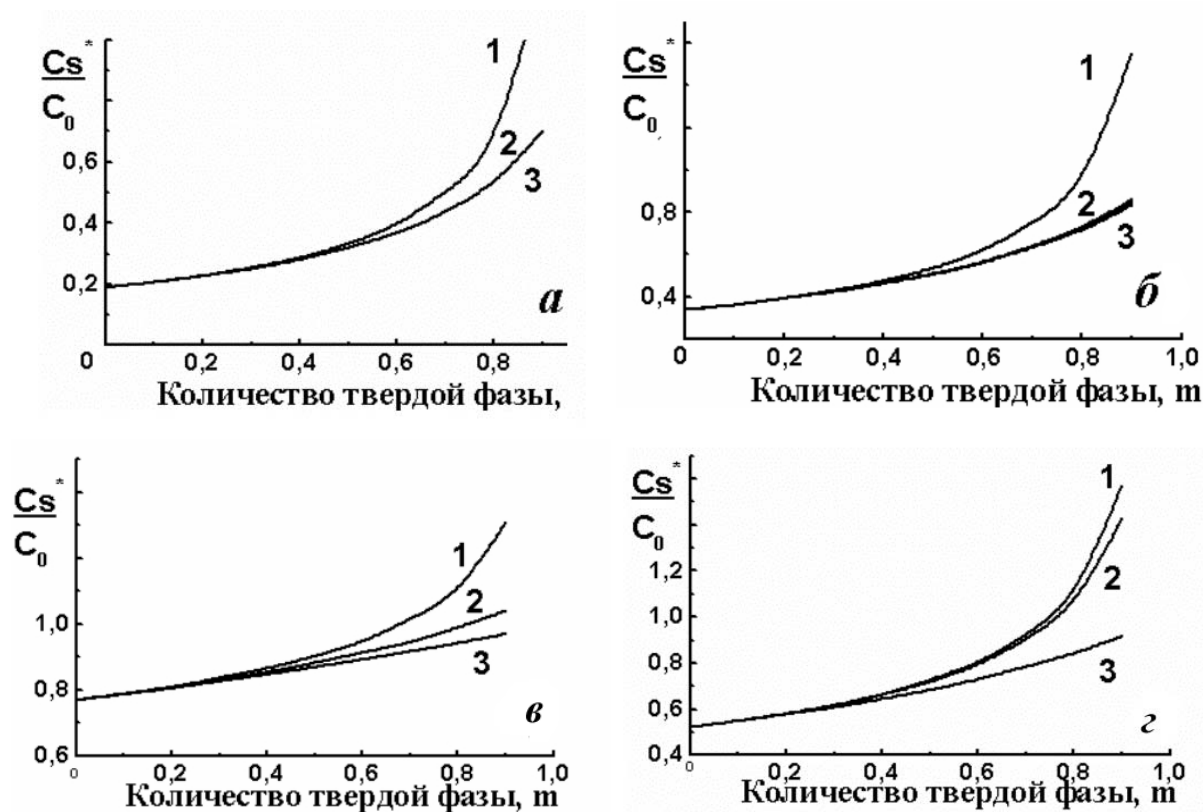


Рис. 5.14. Изменение концентрации образующейся твердой фазы  $C_s^*$  в процессе кристаллизации сплавов Fe-C (а-б) и Fe-Si (в-г) при выделении  $\delta$ -фазы (а, в) и  $\gamma$ -фазы (б, г) по модели (5.7) нормальной неравновесной кристаллизации при  $\sigma = 0$  (1), по уравнению (5.28) при  $0 < \sigma < 1$  (2) и в условиях равновесия при  $\sigma = 1$  (3)

В отличие от углерода диффузия элементов замещения  $X_i$  (Si, Mn, Cr, Ni и др.) в  $\gamma$ -фазе отвечает значениям  $\beta < 0,2$  (рис. 5.15), то есть существенно подавлена даже при замедленном затвердевании (рис. 5.14, г). При выделении  $\delta$ -фазы значения  $\beta$  для тех же элементов находятся в пределах 0,4...0,8 вследствие более высокого значения их коэффициентов диффузии ( $D_i^\delta \gg D_i^\gamma$ ). Подавление диффузии компонентов замещения  $X_i$  вызывает их неравномерное распределение в твердой фазе после окончания кристаллизации, но не оказывает, в отличие от угле-

рода, столь существенного влияния на ход процесса кристаллизации (см. разд. 5.3.5), что подтверждают расчеты для многокомпонентных сплавов с учетом соотношения (5.8).

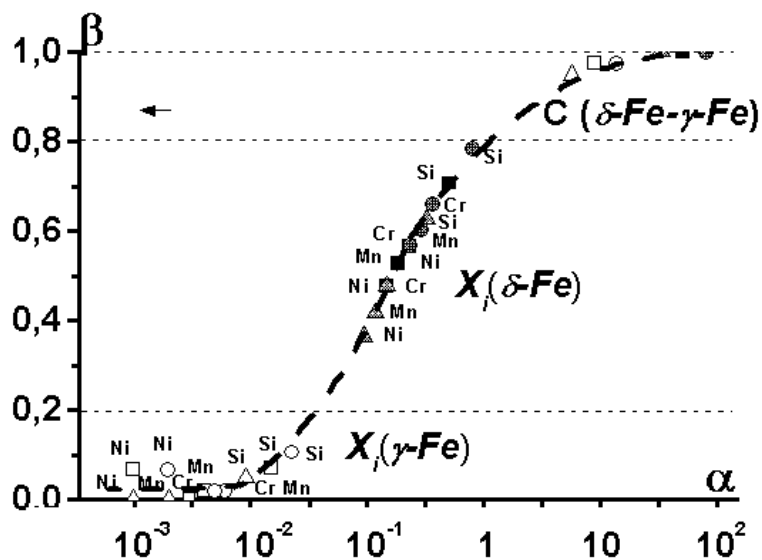


Рис. 5.15. Влияние условий кристаллизации, выражаемых кинетическим параметром  $\alpha = D^S/\vartheta\lambda$  при минимальном (треугольник), среднем (квадрат) и максимальном (кружок) значении, на интенсивность диффузионного выравнивания состава твердой фазы  $\beta$  для различных компонентов  $X_i$  в сплавах Fe- $X_i$  при выделении  $\delta$ - и  $\gamma$ -фазы

Анализ изменения параметра  $\beta$ , при помощи которого оценивается частичное или полное подавление диффузии и выравнивание состава твердой фазы, показывает, что для сплавов системы Fe-C- $X_i$  определяющее влияние на ход процесса оказывает углерод ( $\beta \approx 1$ ), процесс перераспределения которого в силу высокой диффузионной подвижности близок к равновесному. На фоне интенсивного переноса углерода процесс диффузии элементов замещения (Si, Mn, Cr, Ni и др.) существенно не завершен (в  $\delta$ -фазе) либо в сильной степени подавлен (в  $\gamma$ -фазе).

При перитектическом превращении, как показано выше, кристаллизация происходит в результате сопряженного протекания пространственно разделенных процессов образования аустенита  $\delta \rightarrow \gamma$  из первично выделившейся  $\delta$ -фазы на границе  $\gamma/\delta$  и образования аустенита

из остаточной жидкой фазы  $L \rightarrow \gamma$  на границе  $L/\gamma$ . Оба эти процесса контролируются протеканием диффузии в  $\gamma$ -фазе при переносе углерода от границы  $L/\gamma$  к границе  $\gamma/\delta$ . По этой причине отмеченные выше закономерности диффузионного перераспределения углерода и других компонентов (рис. 5.14, 5.15) в полной мере справедливы применительно к перитектическому превращению, т.е. определяют во всем интервале исследованных условий затвердевания близкий к равновесному ( $\beta = 0,95 \dots 0,98$ ) ход выделения твердой фазы при существенном ( $\beta \leq 0,20$ ) подавлении переноса всех компонентов, кроме углерода (элемент внедрения), в образующейся из расплава  $\gamma$ -фазе. При этом подавление диффузии компонентов замещения  $X_i$  вызывает неравномерное их распределение в твердой фазе, которое не оказывает существенного влияния на ход процесса кристаллизации по количеству выделяющейся твердой фазы и положению критических температур.

Перитектические превращения ( $\alpha + L \rightarrow \beta$ ) в сплавах на основе алюминия, присущие этим сплавам в равновесных условиях, при скоростях охлаждения  $10 \dots 100$  К/с практически полностью подавляются. Причины этого обусловлены весьма низкими значениями коэффициентов диффузии компонентов (см. табл. 5.2), в результате чего их диффузионный перенос через оболочку  $\beta$ -фазы, выделившейся после начала перитектического превращения, не реализуется.

## 5.5. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Эвтектическая кристаллизация сплавов на основе железа – применительно к наиболее распространенным и технически важным доэвтектическим чугунам – происходит вслед за стадией выделения первичного аустенита, имеющего дендритную морфологию, в связи с чем она протекает в междудендритных промежутках дендритов. Эвтектические зародыши возникают в момент, когда локальный состав остаточного расплава при выделении аустенита достигает эвтектической концентрации и продолжается его дальнейшее переохлаждение относительно эвтектической температуры.

Эвтектическую кристаллизацию сплавов железа отличает возможность ее протекания как в стабильном, так и в метастабильном варианте по характеру образующейся высокоуглеродистой фазы (графита или цементита), учитывая при этом возможность выделения каждой из этих фаз в качестве стабильной или метастабильной. В связи с этим эвтектическая кристаллизация чугуна принципиально всегда должна рассматриваться как конкурентное зарождение и совместный рост стабильной и метастабильной эвтектики с возможностью преобладающего развития того или иного варианта структурообразования (серого, половинчатого или белого чугуна) в условиях кооперативного роста сопряженных в эвтектическом агрегате фаз: А/Г (аустенита и графита) или А/Ц (аустенита и цементита).

Дополнительные отличительные черты придает эвтектической кристаллизации чугуна морфологическое многообразие фаз, формирующих тот или иной тип эвтектики: регулярной с пластинчатыми, стержневыми или глобулярными выделениями ведомой фазы в сплошной матрице ведущей фазы, а также аномальной эвтектики с иррегулярно расположенными выделениями пластин или игл [14 и др.]. Для чугунов, в частности, характерно выделение эвтектического графита в пластинчатой, вермикулярной (червеобразной) или шаровидной форме с различными переходными разновидностями [4]. В связи с отмеченной сложностью рассматриваемого процесса, подробное изложение которого выходит за рамки настоящего анализа, целесообразно ограничиться рассмотрением тех сторон эвтектической кристаллизации, которые наиболее подробно изучены, что позволяет дать их количественное описание, надежно подтверждаемое экспериментальными данными.

Далее в качестве основного рассматривается нестационарная кристаллизация расплава эвтектического состава, подвергаемого непрерывному охлаждению [14, 15].

Система математических моделей процесса включает уравнение (5.1), описывающее кинетику теплоотвода из кристаллизующегося объема мезоэлемента и соответствующее изменение локального термиче-



ского переохлаждения металла  $\Delta T$ , и уравнения (5.2) – (5.3) выделения твердой фазы при формировании в объеме мезоэлемента ансамбля эвтектических колоний.

Процесс зарождения эвтектических колоний  $n(\Delta T)$  и  $N$  в уравнении (5.3) описывают классические уравнения самопроизвольного  $n_C$  и вынужденного  $n_B$  образования зародышей [2 и др.]; в частности,

$$n_C = n_C^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_C}{K_B T}\right), \quad (5.30)$$

где  $n_C$  – частота зарождения устойчивых группировок атомов, размер которых превышает критический радиус;  $n_C^0$  – предэкспоненциальный множитель, учитывающий количество атомов в единице объема и частоту собственных колебаний атомов, инициирующих межатомные столкновения в жидкости;  $\Delta G_C$  – изменение свободной энергии Гиббса при образовании самопроизвольного (гомогенного) критического зародыша;  $K_B$  – постоянная Больцмана. Кристаллизация технических расплавов преимущественно происходит путем образования вынужденных зародышей, в качестве основы которых выступают активные неметаллические включения различного генезиса, изоморфные основному металлу:

$$n_B(\tau) = n_B^0 (N_0 - N_B(\tau)) \exp\left(-\frac{\Delta G_B}{K_B T}\right), \quad (5.31)$$

где  $n_B^0$  – предэкспоненциальный множитель, учитывающий частоту обмена атомами между расплавом и активными включениями;

$N_B(\tau) = \int_0^\tau n_B(\tau) d\tau$  – количество вынужденных зародышей, образовавшихся за время  $\tau$  ( $N_B \leq N_0$ );  $N_0$  – общее количество активных включений в единице объема расплава;  $\Delta G_B$  – изменение свободной энергии Гиббса при образовании вынужденного (гетерогенного) критического зародыша.

Экспериментальные данные о зарождении эвтектических колоний в чугунах свидетельствуют, что в металлических сплавах вследствие малости достигаемого максимального переохлаждения реализуется лишь начальная часть экспоненциальных зависимостей  $n_C(\Delta T)$  и  $n_B(\Delta T)$ . Количество эвтектических зерен в сером чугуне обычно описывают зависимостью  $n_B(\Delta T) = K_N \Delta T_m^2$ , где  $K_N$  изменяется в зависимости от состава сплава и толщины отливки,  $\Delta T_m$  – максимальное переохлаждение при эвтектической кристаллизации. Эти данные позволяют использовать приближенные выражения степенного типа, аппроксимирующие формулы (5.30) и (5.31), с эмпирически установленными коэффициентами в виде:

$$\begin{aligned} n_C(\Delta T) &= K_C (\Delta T - \Delta T_C)^\mu, \\ n_B(\Delta T) &= K_B [N_0 - N_B(\tau)] (\Delta T - \Delta T_B)^\nu, \end{aligned} \quad (5.32)$$

где  $\Delta T_C$ ,  $\Delta T_B$  – интервал метастабильности при самопроизвольном и вынужденном зарождении;  $K_C$ ,  $K_B$  – кинетические параметры;  $\mu$ ,  $\nu$  – показатели степени.

В зависимости от соотношения переохлаждения расплава  $\Delta T$  с величиной интервала метастабильности  $\Delta T_B$ , присущего включениям  $i$ -го рода (различного состава, размеров и морфологии), взвешенным в расплаве, возможна их совместная и/или последовательная активация зарождения в количестве  $(\Delta N_B)_i$  при выполнении условия  $\Delta T > (\Delta T_B)_i$ , а также дополнительное образование самопроизвольных зародышей  $\Delta N_C$  при условии  $\Delta T > \Delta T_C$ , т.е. в случае исчерпания ресурсов, представленных активными вынужденными включениями. При различных условиях выплавки, ковшевой обработки и рафинирования расплава, а также при введении модификаторов итоговое изменение структуры литого металла (количества зерен  $\Delta N_3$ ) определяется результирующим воздействием металлургических и технологических факторов на общее количество вынужденных  $\Sigma(\Delta N_B)_i$  и самопроизвольных  $\Delta N_C$  зародышей:

$$\Delta N_3 = \pm \Delta N_C \pm \Sigma(\Delta N_B)_i \quad (5.33)$$

в условиях максимального переохлаждения, достигнутого при соответствующих условиях теплоотвода. Здесь знаки отвечают увеличе-

нию или уменьшению соответствующих слагаемых выражения (5.33) под действием различных технологических и металлургических факторов с учетом взаимного влияния образования и роста вынужденных и самопроизвольных зародышей (см. уравнения (5.1) – (5.3)) при изменении переохлаждения под влиянием каждого из слагаемых.

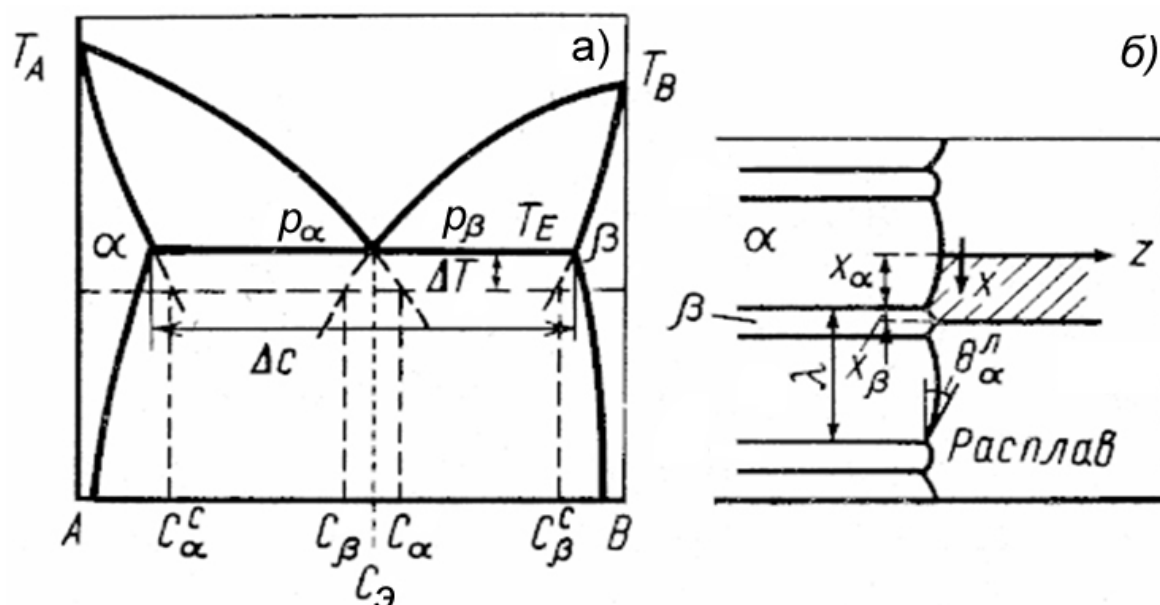


Рис. 5.16. Перераспределение компонентов системы  $A-B$  (а) на фронте эвтектической кристаллизации (б) из переохлажденного расплава

Для определения величины параметра  $\vartheta(\Delta T)$  – скорости роста эвтектических зародышей – используют решение задачи диффузионного перераспределения компонентов в переохлажденном бинарном расплаве эвтектического состава, происходящего в микромасштабе эвтектической колонии, образованной регулярными пластинчатыми выделениями фаз  $\alpha$  и  $\beta$  состава  $C_\alpha^C$  и  $C_\beta^C$  (рис. 5.16, а). Кинетика диффузионных потоков согласована (по условиям баланса количества переносимых компонентов  $A$  и  $B$ ) с перемещением фронта кристаллизации со стационарной скоростью  $\vartheta$  при установившихся межпластинчатых расстояниях  $\lambda_\varepsilon$  для известных (по диаграмме состояния) объемных долей фаз  $\varphi_\alpha$  и  $\varphi_\beta$ , образующих эвтектику. Взаимосвязь  $\vartheta$ ,  $\Delta T$  и  $\lambda_\varepsilon$  устанавливает обобщенное соотношение

$$\vartheta = \frac{\Delta T}{K_1 \lambda_{\vartheta}} - \frac{K_2}{K_1 \lambda_{\vartheta}^2},$$

которое при условии  $\frac{\partial \vartheta}{\partial \Delta T} = 0$ , т.е. для максимальной скорости роста  $\vartheta$  при заданном переохлаждении  $\Delta T$ , дает оптимальные значения  $\vartheta$ ,  $\Delta T$  и  $\lambda_{\vartheta}$ , описываемые уравнениями:

$$\lambda_{\vartheta}^2 \vartheta = K_1 K_2^{-1}; \lambda_{\vartheta} \Delta T = 2K_2; \Delta T^2 \vartheta^{-1} = 4K_1 K_2, \quad (5.34)$$

два из которых являются независимыми. Кинетические коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  вычисляются по формулам (5.35) с использованием ряда характеристик фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , значения которых известны по данным термодинамического моделирования:

$$K_1 = \frac{p C_0^*}{D_L} \frac{P}{\varphi_{\alpha} \varphi_{\beta}}, \quad K_2 = 2p \left( \frac{\Gamma_{\alpha} \sin \theta_{\alpha}}{|p_{\alpha}| \varphi_{\alpha}} + \frac{\Gamma_{\beta} \sin \theta_{\beta}}{p_{\beta} \varphi_{\beta}} \right), \quad (5.35)$$

где  $p = |p_{\alpha}| p_{\beta} / (|p_{\alpha}| + p_{\beta})$ ;  $|p_{\alpha}|$  и  $p_{\beta}$  – тангенсы углов наклона линий диаграммы состояния в эвтектической точке;  $D^l$  – коэффициент диффузии второго компонента в жидкой фазе;  $\Gamma_{\alpha}$ ,  $\Gamma_{\beta}$  – коэффициенты Гиббса-Томсона;  $\theta_{\alpha}$ ,  $\theta_{\beta}$  – углы смачивания (рис. 5.16).

Величину параметра  $C_0^*$  определяет соотношение:

$$C_0^* = \frac{\rho_{\alpha}(C_e - C_{\alpha}^0) + \rho_{\beta}(C_{\beta}^0 - C_e)}{\rho} + \frac{\rho_{\alpha}(1 - k_{\alpha}) - \rho_{\beta}(1 - k_{\beta})}{\rho} \delta C,$$

где  $\rho_{\alpha}$ ,  $\rho_{\beta}$  – плотности фаз, образующих эвтектику;  $\rho = \varphi_{\alpha} \rho_{\alpha} + \varphi_{\beta} \rho_{\beta}$ ;  $C_{\alpha}^0$ ,  $C_{\beta}^0$  – пределы растворимости компонентов при температуре эвтектики;  $C_e$  – эвтектическая концентрация;  $k_{\alpha}$ ,  $k_{\beta}$  – коэффициенты распределения компонентов между фазами;  $\delta C$  – поправочный фактор. Параметр  $P$  определяет выражение  $P = 0,3251(\varphi_{\alpha} \varphi_{\beta})^{1,63} [1 - 0,205 \exp(-24\varphi_{\alpha} \varphi_{\beta})]$ .

Для иррегулярной эвтектики (рис. 5.17) соотношения (5.34) приведены к виду:

$$\vartheta = \frac{1}{K_1 K_2} \frac{\Delta T^2}{\left( \frac{1}{\Omega} + \Omega \right)^2}; \quad \lambda_{\vartheta} = \Omega \sqrt{\frac{K_2}{K_1 \vartheta}}; \quad (5.36)$$

с введением коэффициента иррегулярности эвтектики  $\Omega$ , найденного из экспериментов, рассчитывают соответствующие значения  $\lambda_{\Omega}$ , изменяющиеся в таких структурах в пределах от  $\lambda_{\Omega}$  до  $\lambda_{\Omega}(2\Omega - 1)$ .

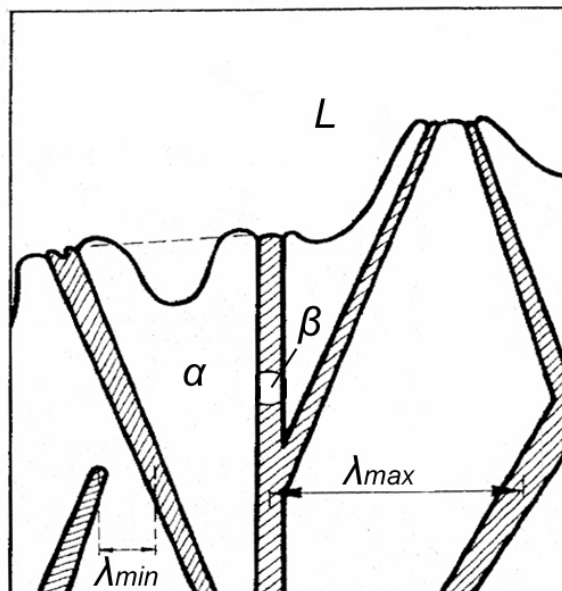


Рис. 5.17. Схема ветвления и остановки роста пластинчатых выделений β-фазы в иррегулярной эвтектике α-β

При анализе кристаллизационных процессов на основе приведенных формул (5.35) – (5.36) многокомпонентные сплавы эвтектического типа (системы Fe-C-ΣX<sub>i</sub>) рассматривают в качестве квазибинарной композиции Fe-C\*, для которой C\* оценивают по величине углеродного эквивалента  $C_e = C + \sum \varepsilon_i X_i$ , определяющего положение сплава на диаграмме состояния. При этом параметры многокомпонентной диаграммы состояния (температурные и концентрационные координаты критических точек) определяют с учетом совокупного влияния всех компонентов на основе термодинамического моделирования рассматриваемой системы (см. разд. 1).

Физико-химические параметры модели, принимаемые по данным термодинамического моделирования системы Fe-C, приведены в табл. 5.4. Термодинамическая модель системы Fe-C-ΣX<sub>i</sub>, представленная в разд. 1, использована для расчета по заданному составу сплава ряда па-

раметров, необходимых для моделирования условий выделения аустенито-графитной (А-Г) и аустенито-цементитной (А-Ц) эвтектики ( $p_\alpha, p_\beta, C_\Sigma, C_\alpha^0, C_\beta^0, k_\alpha, k_\beta$ ).

Таблица 5.4

Параметры роста колоний А-Г и А-Ц эвтектики в системе Fe-C

Параметр	Единица измерения	Система Fe-C (А-Г)	Система Fe-Fe <sub>3</sub> C (А-Ц)
$\rho_\alpha$	кг/м <sup>3</sup>	7400	7400
$\rho_\beta$	кг/м <sup>3</sup>	2110	7200
$\varphi_\alpha$	—	0,926	0,515
$\varphi_\beta$	—	0,074	0,485
$\Gamma_\alpha$	10 <sup>-7</sup> м·К	1,9	1,9
$\Gamma_\beta$	10 <sup>-7</sup> м·К	3,7	2,4
$\theta_\alpha$	углов. град.	25	50
$\theta_\beta$	углов. град.	85	55
$D^I$	10 <sup>-9</sup> м <sup>2</sup> /с	1,25	4,7
$\Omega$	—	5,4	1,8
$\delta C$	% мас.	0,22	-0,006

*Физико-химические и теплофизические параметры* эвтектических сплавов значительно изменяются в зависимости от состава сплава и его положения на диаграмме состояния, отражаемого величиной эвтектичности  $S_\Sigma = (C - C_E)/(C_C - C_E)$ . Изменение концентрации компонентов исследованных сплавов системы Fe-3,3% C-1,6% Si-0,75% Mn-0,4% Cr-0,5% Ni в пределах  $\pm 0,3 \dots 0,4$  % приводит к изменению температуры ликвидуса на 60 К (1190...1250 °С), сдвигу эвтектических температур на  $\pm 10 \dots 15$  К, расширению интервала стабильной и метастабильной эвтектических температур  $\Delta t_\Sigma$  с 15 до 30 К и смещению соответствующих концентрационных границ на 0,15...0,25 %, что существенно сказывается на ходе неравновесной кристаллизации. Из теплофизических характеристик наиболее значительное изменение испытывают температурный интервал затвердевания (30...95 К в сером чугуна и 50...110 К в белом чугуна) и зависящая от него полная теплота кристаллизации (1375...1800 МДж/м<sup>3</sup> в сером чугуна и

1620...1950 МДж/м<sup>3</sup> в белом чугуна).

Кинетика формирования структуры чугуна сопоставлена путем наложения термических кривых (рис. 5.18, а) и кривых выделения твердой фазы (рис. 5.18, б) в различных участках фасонной отливки при раздельном моделировании формирования стабильной или метастабильной эвтектики показывает значительное отличие в характере затвердевания, обусловленное отмеченным ранее различием ряда важных параметров сплавов, при практическом совпадении по времени соответствующих стадий выделения первичного аустенита и последующего образования эвтектики.

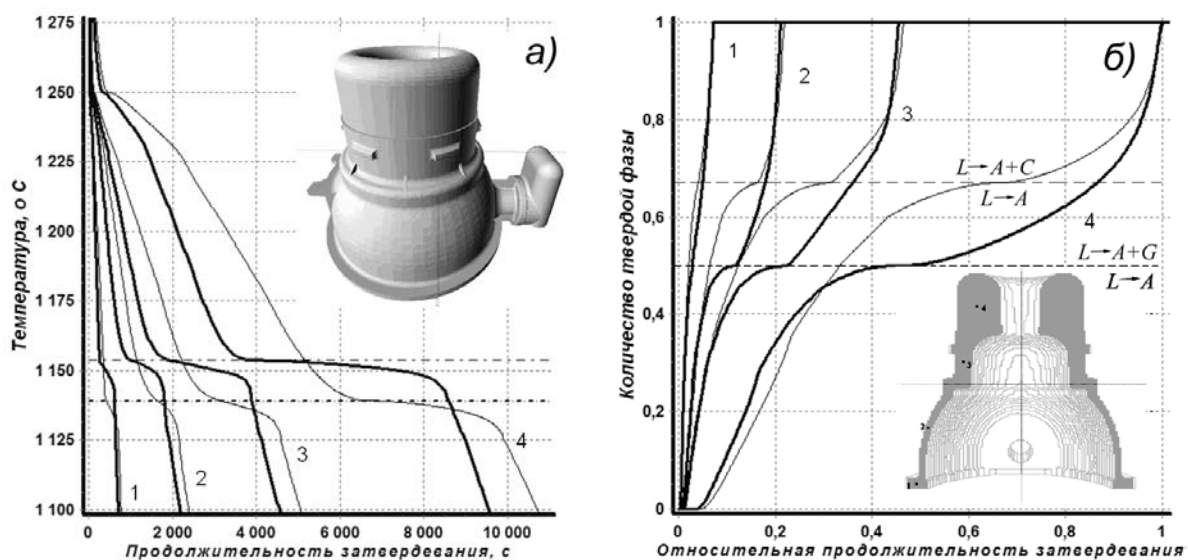


Рис. 5.18. Изменение температуры (а) и выделение твердой фазы (б) в различных точках (1 – 4) осевого сечения отливки при затвердевании сплава Fe-2,75 % C-2,0 % Si-0,8 % Mn-1,5 % Cr при выделении стабильной (жирные линии) и метастабильной (тонкие линии) эвтектики

Наблюдаемые расхождения проявляются в разном характере термических кривых как на этапе выделения первичного аустенита, так и при выделении эвтектики в связи с различием эвтектических температур. Существенные отличия видны и в кинетике выделения твердой фазы, в первую очередь, в соотношении количества и времени выделения аустенита и эвтектики.

При конкурентной А-Г и А-Ц эвтектической кристаллизации чугуна в условиях совместного выделения стабильной (индекс «С») и метастабильной (индекс «М») эвтектики анализируют кинетику образования зародышей и их роста в связи с различной величиной действующего переохлаждения  $\Delta T_C(\tau)$  и  $\Delta T_M(\tau)$  относительно соответствующих равновесных эвтектических температур  $(t_{\text{Э}})_C$  и  $(t_{\text{Э}})_M$ , а также различного по интенсивности тепловыделения при формировании эвтектических колоний со скоростью  $\mathfrak{D}_C(\tau)$  и  $\mathfrak{D}_M(\tau)$ .

*Склонность чугуна к графитизации (отбелу)* в условиях конкурентного выделения из эвтектического расплава системы Fe-C графита и цементита оценивали путем расчета количественного соотношения скоростей зарождения графита  $n^g$  и цементита  $n^c$ , выступающих в качестве ведущей фазы при выделении соответственно А-Г и А-Ц эвтектики, на основе уравнения [2]

$$\frac{n^g}{n^c} = Z \exp \left\{ f^c(\theta) \frac{\Delta S_f^c}{(\Delta G_V^c)^2} - f^g(\theta) \frac{\Delta S_f^g}{(\Delta G_V^g)^2} \right\}, \quad (5.37)$$

где  $\Delta S_f$  – энтропия плавления, находимая по известной энергии Гиббса для твердого  $G^s$  и жидкого  $G^L$  графита и цементита при температуре плавления;  $Z$  – коэффициент, содержащий множители, не входящие в экспоненциальный член формулы (5.37).

Формула (5.37) получена на основе классического выражения для скорости возникновения центров кристаллизации  $n$  для металлических систем:

$$n = \frac{K_n}{\eta} \exp \left( - \frac{\Delta G^*}{kT} \right),$$

где  $K_n$  – константа скорости зарождения;  $\eta$  – динамическая вязкость расплава;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\Delta G^*$  – энергетический барьер для вынужденного (гетерогенного) зарождения:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2} f(\theta), \quad (5.38)$$



где  $\sigma$  – межфазное натяжение;  $f(\theta) = (2 - 3\cos \theta + \cos^3\theta)/4$ ;  $\theta$  – угол смачивания;  $\Delta G_V$  – разность объемной свободной энергии между жидкой и выделяющейся твердой фазой, определяемая на основе термодинамического моделирования с учетом различия в составе и физико-химических параметрах графита и цементита.

Взаимное положение и возможное пересечение кривых  $\Delta G_V^g$  и  $\Delta G_V^c$  указывает температурные границы преимущественного образования зародышей цементита или графита. В сплавах, у которых  $(t_{\text{Э}})_c > (t_{\text{Э}})_m$  (рис. 5.19, а – в), т.е. цементит является метастабильной фазой, происходит исключительное выделение графита, когда температура расплава при максимальном переохлаждении  $\Delta T_{\text{max}}$  не достигает равновесной температуры метастабильной  $(t_{\text{Э}})_m$  эвтектики ( $n^c = 0$ ).

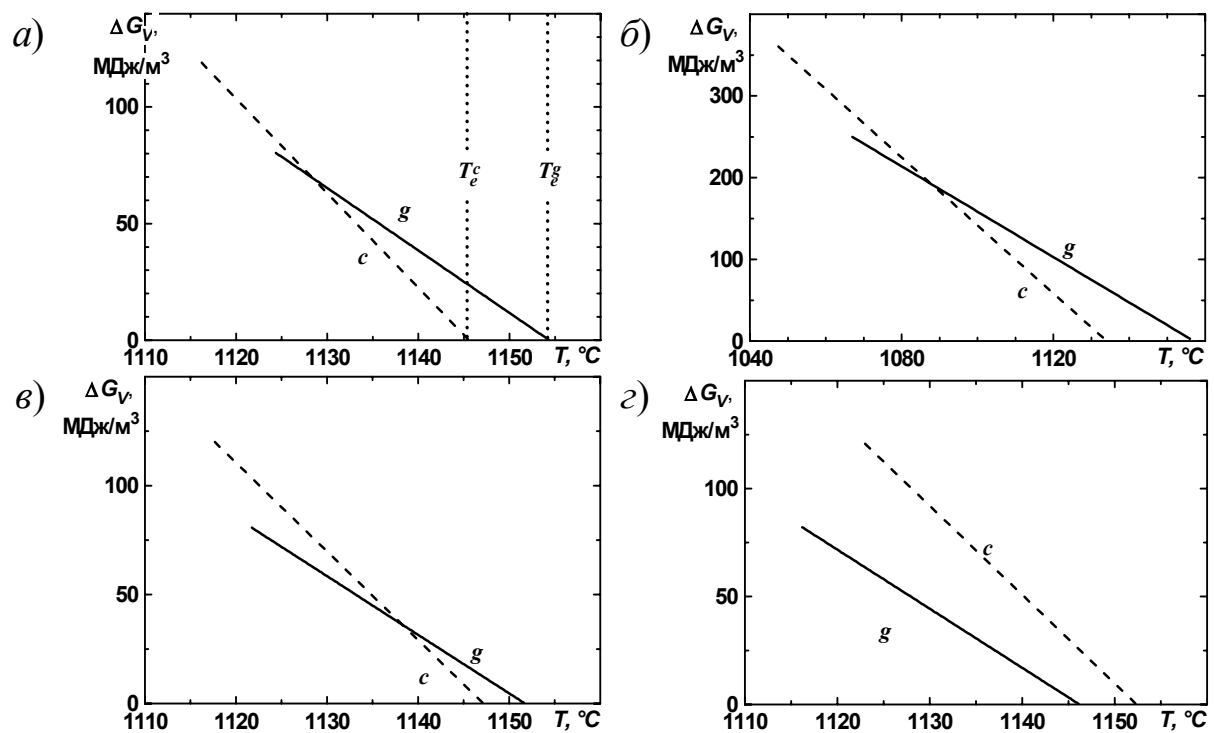


Рис. 5.19. Температурные зависимости изменения свободной энергии при образовании центров кристаллизации графита  $\Delta G_V^g$  и цементита  $\Delta G_V^c$  в зависимости от температуры в эвтектических сплавах Fe-C- $X_i$   
 а) Fe-C; б) Fe-C-1 % ат. Si; в) Fe-C-0,25 % ат. Cr; з) Fe-C-1 % ат. Cr.  
 $T_e^g, T_e^c$  – равновесные температуры выделения А-Г и А-Ц эвтектики

При более глубоком переохлаждении возникает конкурентное зарождение и цементита, и графита при соотношении  $n^g \geq n^c$  до тех пор, пока кривые  $\Delta G_V^g$  и  $\Delta G_V^c$  не пересекутся (при некотором переохлаждении  $\Delta T^*$ ), поскольку нарастание  $\Delta G_V^c$  с увеличением переохлаждения происходит значительно интенсивнее, чем  $\Delta G_V^g$ . Дальнейшее повышение переохлаждения обеспечивает соотношение  $n^g \leq n^c$ , т.е. преобладающее выделение цементита. В сплавах, у которых  $(t_{\text{э}})_c < (t_{\text{э}})_m$  (рис. 5.19, з), т.е. графит является метастабильной фазой, кривые  $\Delta G_V^c$  и  $\Delta G_V^g$  не пересекаются, вследствие чего при любом переохлаждении зарождение центров кристаллизации цементита происходит более интенсивно, чем графита.

Введение в сплав Fe-C кремния (рис. 5.19, б) вызывает увеличение  $(t_{\text{э}})_c$  и понижение  $(t_{\text{э}})_m$ , т.е. расширение температурного интервала устойчивого выделения А-Г эвтектики ( $\Delta T^*$ ), вследствие чего затрудняются кинетические условия возникновения отбела. Введение хрома (рис. 5.19, в), наоборот, способствует сокращению  $\Delta T^*$  и тем самым облегчает получение отбела. При содержании более 1 % Cr достигается соотношение  $(t_{\text{э}})_c < (t_{\text{э}})_m$ , т.е. графит становится метастабильной фазой, вследствие чего преимущественное выделение цементита происходит при любых кинетических условиях кристаллизации (в том числе, при равновесной кристаллизации), а образование графита весьма затруднено, поскольку кривые изменения свободных энергий при зародышеобразовании расходятся (рис. 5.19, з).

Таким образом, условия конкурентного зарождения графита и цементита существенно изменяются в зависимости от величины максимального достигаемого переохлаждения  $\Delta T_{max}$  по отношению к характеристическому интервалу  $\Delta T^*$ , при котором сменяется преобладающий характер графитизации. Полную достигаемую степень графитизации определяет соотношение объемов выделившейся стабильной и метастабильной эвтектики, зависящее от конкуренции не только скоростей зарождения  $n^g$  и  $n^c$ , но также от различия скоростей роста  $(\vartheta_{\text{э}})_c$  и  $(\vartheta_{\text{э}})_m$  соответствующих эвтектических агрегатов.

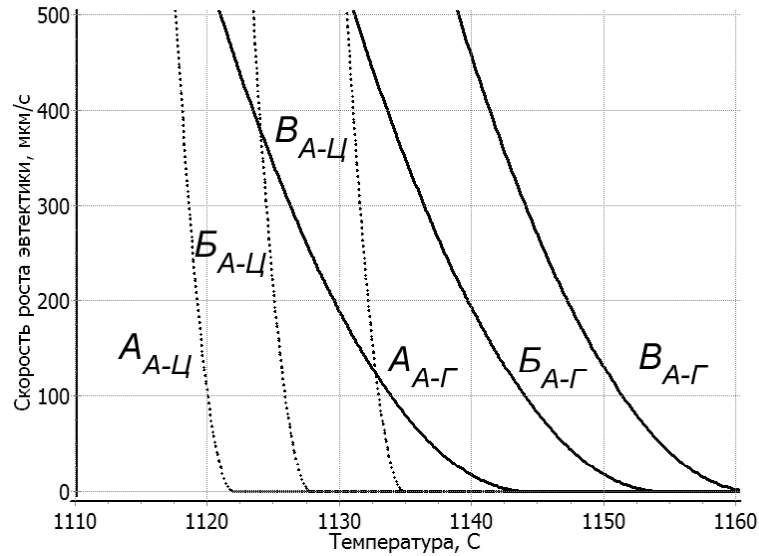


Рис. 5.20. Температурные зависимости скорости роста стабильной ( $\vartheta_{\text{Э}}_{\text{С}}$ ) (сплошные линии) и метастабильной ( $\vartheta_{\text{Э}}_{\text{М}}$ ) (пунктир) эвтектики в сплавах системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni A: C = 3,2 %; Si = 2,5 %; Cr = 0,2 %; B: C = 3,2 %; Si = 1,2 %; Cr = 0,2 %; B: C = 3,2 %; Si = 1,2 %; Cr = 2,0 %

Роль второго из отмеченных факторов – различия в кинетике роста эвтектических колоний при изменении переохлаждения – иллюстрирует рис. 5.20, где сопоставлены расчетные температурные зависимости скорости роста стабильной ( $\vartheta_{\text{Э}}_{\text{С}}$ ) и метастабильной ( $\vartheta_{\text{Э}}_{\text{М}}$ ) эвтектики, определяемой согласно формулам (5.36) для сплавов, отличающихся содержанием углерода, кремния и хрома. При достаточно высоком содержании углерода и кремния, а также умеренном содержании хрома кривые ( $\vartheta_{\text{Э}}_{\text{С}}$ ) и ( $\vartheta_{\text{Э}}_{\text{М}}$ ) не пересекаются в области практически реализуемых переохлаждений, в результате появление отбела практически исключается, поскольку  $(\vartheta_{\text{Э}})_{\text{М}} \approx 0$ . Уменьшение содержания кремния и введение хрома резко сужает интервал температур (переохлаждений)  $\Delta T^*$ , в котором возможно пересечение кривых и достижение соотношения  $(\vartheta_{\text{Э}})_{\text{С}} \geq (\vartheta_{\text{Э}})_{\text{М}}$ , когда подавляется рост стабильной эвтектики и формируется отбеленная структура.

Численный анализ конкурентной кристаллизации А-Г и А-Ц эвтектики в сплавах Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni (рис. 5.21) демонстрирует прямую

зависимость степени графитизации от сочетания двух основных параметров: соотношения максимального переохлаждения расплава  $\Delta T_{max}$  с температурным интервалом  $\Delta t_{\text{Э}}$  между стабильной  $(t_{\text{Э}})_{\text{С}}$  и метастабильной  $(t_{\text{Э}})_{\text{М}}$  эвтектическими температурами, а также от темпа нарастания скорости роста стабильной  $(\vartheta_{\text{Э}})_{\text{С}}$  и метастабильной  $(\vartheta_{\text{Э}})_{\text{М}}$  эвтектики.

Роль первого из отмеченных факторов – соотношения максимального переохлаждения расплава  $\Delta T_{max}$  с температурным интервалом между стабильной  $(t_{\text{Э}})_{\text{С}}$  и метастабильной  $(t_{\text{Э}})_{\text{М}}$  эвтектическими температурами – иллюстрирует рис. 5.19, где сопоставлены условия образования зародышей графита и цементита для сплавов Fe-C- $X_i$ , отличающихся содержанием кремния и хрома.

Характерные кинетические особенности конкурентной кристаллизации А-Г и А-Ц эвтектики представлены на сводной диаграмме изменения температуры, переохлаждения и количества выделившихся фаз (рис. 5.21) в различных сечениях отливки при затвердевании сплава Fe-C- $\Sigma X_i$  ( $t_L = 1235$  °C;  $(t_{\text{Э}})_{\text{С}} = 1158$  °C;  $(t_{\text{Э}})_{\text{М}} = 1130$  °C).

На приведенных термических кривых (рис. 5.21, а) отчетливо усматривается переохлаждение на ликвидусе и температурная остановка, заметно отличающаяся от  $(t_{\text{Э}})_{\text{С}}$  и  $(t_{\text{Э}})_{\text{М}}$  вследствие термического переохлаждения при выделении эвтектики. Перепад температур по сечению отливки, затвердевающей в неметаллической форме, незначителен (10...15 К) на этапе выделения первичного аустенита (5...100 с) и существенно нарастает на последующем этапе выделения эвтектики (до 50...70 К) при последовательном охлаждении затвердевших слоев отливки.

Эти различия отражены и на кривых выделения твердой фазы (рис. 5.21, б), где объемный характер выделения аустенита в широком интервале температур от ликвидуса до солидуса (с перепадом доли твердой фазы по сечению до 0,05) сменяется последовательным выделением эвтектики (с перепадом доли твердой фазы до 0,50). Кинетика выделения аустенита замедляется во времени, что связано с уменьшением теплоотвода вследствие прогрева формы, в отличие от нарастающей скорости

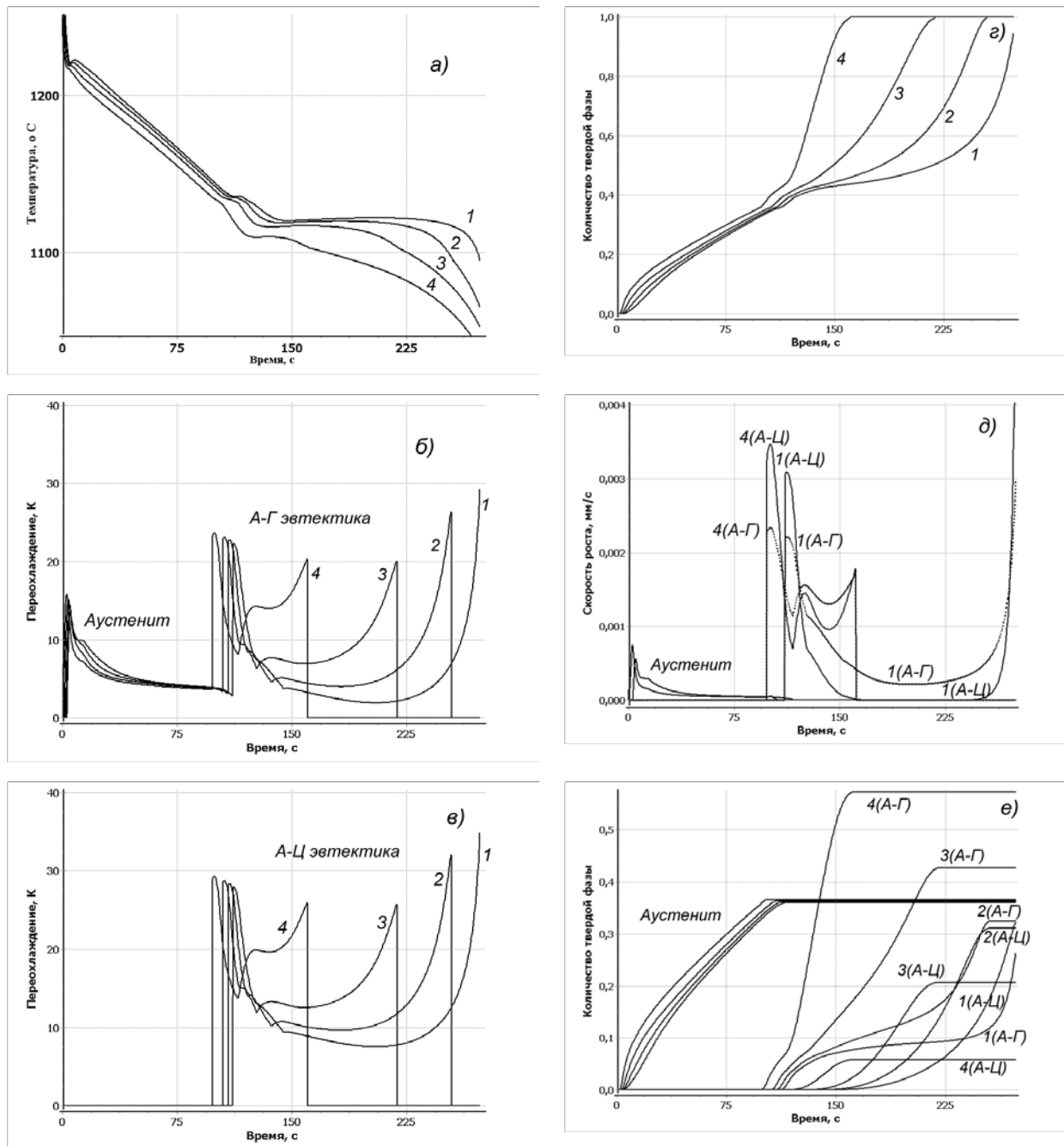


Рис. 5.21. Изменение температуры (а), переохлаждения (б, в), скорости роста (д), общего количества твердой фазы (е), а также количества аустенита, А-Г и А-Ц эвтектики (е) в различных точках  $X$  по сечению отливки радиуса  $R$  из сплава Fe – 3,0 % C – 1,8 % Si – 0,75 % Mn – 0,2 % Cr – 0,25 % Ni  $X/R = 0$  (1 – центр); 0,25 (2); 0,50 (3); 1,0 (4 – поверхность)

выделения эвтектики вследствие непрерывного сокращения площади фронта последовательной кристаллизации эвтектики, особенно заметного в осевой зоне отливки.

Наиболее важным параметром, характеризующим кристаллизацию, является переохлаждение (рис. 5.21, б – в), которое достигает максимальных значений при образовании зародышей аустенита ( $\Delta T_{max} \approx 15$  К) и эвтектики ( $\Delta T_{max} \approx 22...25$  К для А-Г и  $27...29$  К для А-Ц эвтектики), а затем резко снижается в результате выделения теплоты кристаллизации в период их роста и вновь увеличивается при затвердевании остаточной жидкой фазы.

По завершении выделения первичного аустенита (рис. 5.21, е), т.е. при достижении эвтектического состава остаточного расплава, вызываемое теплоотводом значительное переохлаждение приводит к совместному выделению А-Г (в количестве  $0,07...0,32$ ) и А-Ц (в количестве  $0,56...0,28$ ) эвтектики, количество которой изменяется по сечению отливки: доля А-Ц эвтектики к центру снижается, доля А-Г – увеличивается. Важно при этом учитывать непрерывно происходящее изменение состава остаточной жидкой фазы при существенном различии концентрации углерода в точках  $C_C$  и  $C_E$  стабильной и метастабильной диаграмм для описываемой многокомпонентной системы Fe-C- $\Sigma X_i$ .

В завершение следует отметить, что получаемые по расчету значения межпластинчатых промежутков ( $\lambda_{\Sigma} = 100...300$  мкм для А-Г и А-Ц эвтектики), оцениваемые на основе полученных при ее росте значений переохлаждения ( $3...15$  К) и скорости роста ( $5...20$  мкм/с), хорошо согласуются по величине с экспериментальными данными по структурной неоднородности половинчатых чугунов.

\* \* \*

Современное состояние новой, еще только формирующейся науки – вычислительного материаловедения, которое оперирует вопросами теории и компьютерного моделирования кристаллизационных явлений, – можно точнее всего охарактеризовать как этап исключительно

динамичного роста. В этой сфере трудится «незримый» интернациональный коллектив, ежегодно публикующий огромную по объему информацию о проделанных исследованиях с самой разной географией – от Финляндии и Норвегии до Бразилии по широте и без ограничений – по долготе. Важно при этом, что пристальное внимание при изучении самых тонких сторон кристаллизации уделяется нерешенным проблемам формирования структуры промышленных металлических изделий.

При впечатляющем прогрессе последних лет кристаллизационные процессы в отливках и слитках попрежнему образуют комплекс сложно сопряженных многоуровневых задач, для решения которых современное вычислительное материаловедение не только не имеет полной физико-химической картины и соответствующей системы компьютерных моделей, но и потребных для этого вычислительных ресурсов. Как отмечено в обзорной работе с символическим названием «Микроструктура кристаллизации: прежние достижения, будущие направления» – коллективном труде наиболее авторитетных специалистов этого профиля на пороге XXI века, трехмерное компьютерное моделирование структуры отливок с пространственным разрешением, требуемым для описания микроструктурного уровня, находится за пределами достижимого при использовании обычных сеточных моделей ( $10^{15} - 10^{20}$  узлов). По этой причине применение современных компьютерных многоуровневых моделей сопряжено с неизбежной схематизацией явлений, чтобы не выйти за пределы, диктуемые вычислительными ресурсами.

Приведенные соображения должны сделать понятным и оправданным тот подход, который демонстрирует изложенная выше система достаточно схематичных моделей, обеспечивающих «рентгеновскую» четкость описания и количественной оценки кристаллизационных процессов различного уровня, являющихся основой для системного анализа литейных процессов.

В последующие годы можно ожидать существенного прогресса в направлении – продолжая аналогию – достижения «томографического» уровня ясности, детальности и наглядности явлений кристаллизации.

Одним из важных направлений этого развития (наряду с математическим аппаратом фазового поля и клеточных автоматов в сочетании с радикальной модернизацией экспериментальных методик) является создание и применение «грубых» аналитических моделей эволюции структуры в процессах зарождения и роста многофазных кристаллических агрегатов, адаптируемых к технологическим условиям их применения.



## **6. КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

### **6.1. ВСТУПЛЕНИЕ**

Современные средства разработки моделей, дающих количественное описание структуры и свойств синтезируемых материалов, базируются на моделировании процессов их формирования и обработки. Приведенные ниже примеры дают представление о характере актуальных задач материаловедения, решаемых при разработке новых материалов и технологических режимов для их получения. Круг таких задач весьма широк, их объекты – разнообразны (от микрообъектов до крупномасштабных промышленных изделий). Их обычно объединяют две характерные особенности: использование компьютерных математических моделей и острый дефицит исходных данных о характеристиках моделируемых материалов – не только в силу их новизны, но, главным образом, в результате отсутствия достаточно достоверных по точности справочных данных даже для традиционных материалов.

Компьютерные модели в настоящее время занимают преимущественное положение, поскольку позволяют дать наиболее полное (всестороннее и детализированное) математическое описание исследуемой системы с распределенными параметрами, включая интегрированные модели разного пространственного уровня в макро-, мезо- и микромасштабе. При этом физико-химическую информацию о процессах выше- и нижележащего уровня нередко обобщают в форме аналитических (с сосредоточенными параметрами) моделей, чтобы наиболее экономно использовать доступные вычислительные ресурсы. Это оказывается необходимым, поскольку современная компьютерная техника не располагает достаточными средствами для создания и эксплуатации многоуровневых моделей с распределенными параметрами.

Информационное обеспечение компьютерных моделей в современном материаловедении (вследствие весьма ограниченного количе-

ства экспериментальных данных по новым материалам) в первую очередь опирается на результаты, получаемые средствами вычислительной термодинамики. Они отличаются достаточно высокой точностью, содержат широкий круг термодинамической, физико-химической и теплофизической информации о характеристиках многокомпонентных сплавов и представлены в обобщенной форме равновесных диаграмм состояния для стабильных и метастабильных фаз, а также – применительно к условиям полного или частичного подавления диффузии в твердой фазе [2].

Нельзя упускать из вида, что в сложных системах целый ряд параметров исследуемых процессов имеет локальный характер и пока не поддается детерминированному математическому описанию, вследствие чего прибегают к построению гибридных моделей, содержащих наряду с базовыми детерминированными компонентами статистические модели, получаемые путем обобщения накопленных экспериментальных данных. Сфера применения статистических моделей ограничена теми локальными условиями, при которых они были генерированы, и вместе с тем они обладают важным преимуществом, поскольку в максимальной степени учитывают многообразные особенности технологической реализации изучаемого (моделируемого) процесса и адаптированы к его трудно формализуемым условиям (конструкция технологического агрегата и его геометрия, специфика циркуляции конвектирующих сред, температурные, концентрационные и структурные зависимости кинетических параметров и т.д.).

Наиболее достоверная адаптация модели к реальному процессу достигается при использовании методов решения обратных задач, которые позволяют определить оптимальные параметры модели путем минимизации расхождения между результатами моделирования и данными специально поставленного эксперимента.

Затронутые в этом кратком вступлении идеи и термины позволяют пояснить, что в разд. 6.2 и 6.3 рассмотрены ранее неизвестные данные об особенностях процессов выделения метастабильных фаз в хорошо

изученных бинарных системах на основе железа и алюминия, которые получены средствами термодинамического моделирования для равновесных условий и вместе с тем являются базой для разработки перспективных структурных композиций, получаемых при повышенных скоростях охлаждения.

Анализ образования газоусадочной пористости в алюминиевых сплавах проведен в разд. 6.4.

Получение заданной структуры и механических характеристик в массивных заготовках ответственного назначения для атомных энергетических установок (АЭС) рассмотрено в разд. 6.5 на основе синтеза ряда взаимосвязанных моделей:

- компьютерной модели теплообмена заготовки с закалочной средой;
- температурно-зависимой модели коэффициента теплоотдачи, локальные характеристики которой определены путем решения обратной задачи согласования данных термического анализа при закалке крупномасштабной натурной заготовки с результатами компьютерного моделирования;
- кинетической модели структурных превращений, для разработка которой использованы данные дилатометрического анализа при распаде аустенита.

Анализ адгезионных условий формирования покрытия при холодном газодинамическом напылении выполнен в разд. 6.6 путем решения задачи теплообмена при столкновении микрочастицы с мишенью, для которого необходимы характеристики механических условий деформирования частицы и мишени.

## **6.2. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ВАРИАНТЫ ДИАГРАММЫ Fe-C**

В настоящее время накоплен большой объем фактических экспериментальных данных о структурах железоуглеродистых сплавов в различных интервалах температур, концентраций и в зависимости от скорости охлаждения и видов термообработки. Однако дискуссионным остается вопрос о геометрии метастабильной диаграммы состояния

Fe-C в заэвтектической области. Так, до сих пор не дан окончательный ответ на вопрос о характере плавления цементита (конгруэнтное, инконгруэнтное), в различных источниках приводятся температуры его плавления, отличающиеся на сотни градусов (от 1260 °С до 1700 °С). Это является результатом известных экспериментальных трудностей в изучении свойств цементита. Поэтому представляется целесообразным привлечение аппарата термодинамического моделирования для уточнения качественного и количественного вида рассматриваемой области диаграммы Fe-C.

Подробный термодинамический анализ системы Fe-C стал возможен благодаря получению описания энергии Гиббса в зависимости от температуры, химического состава фазы и давления для фаз системы Fe-C и Fe-C-Cr.

Многочисленные экспериментальные и расчетные исследования диаграммы состояния сплавов Fe-C в заэвтектической области позволяют выделить ряд высокоуглеродистых фаз, образующихся в этой системе при различных условиях. К таким фазам относятся графит (*g*), цементит (*c*), алмаз (*d*) и  $\epsilon$ -карбид –  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  ( $\epsilon$ ). Рассмотрим термодинамические условия существования этих фаз в различных комбинациях.

Системы железо-графит, железо-цементит, железо-алмаз и железо- $\epsilon$ -карбид являются наиболее простыми из возможных комбинаций. Расчетные диаграммы состояния с указанием координат некоторых особых точек таких систем приведены на рис. 6.1 (*a – z*). Наличие таких фаз на диаграмме Fe-C обсуждается рядом авторов. Иные возможные высокоуглеродистые фазы не рассматривались. Все эти фазы образуются при особых условиях. Цементит наблюдается в структуре сплавов при больших скоростях охлаждения, карбид  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  – при высоких давлениях, экспериментально получить алмаз вряд ли возможно из-за преобладания процесса графитизации. Цементит, карбид  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и алмаз приняты стехиометрическими фазами. Данные о термодинамических свойствах карбида  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  получены на основе параметров фазы  $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$  методом

экстраполяции на состав с нулевым содержанием хрома.

Использованные термодинамические параметры систем железо-графит и железо-цементит позволили с хорошей точностью воспроизвести известные экспериментальные диаграммы соответствующих систем. Приближенные значения температур и составов фаз для эвтектического и эвтектоидного превращений в системе железо-ε-карбид (рис. 6.2) приведены в литературе. Диаграмма железо-алмаз в литературе не описана.

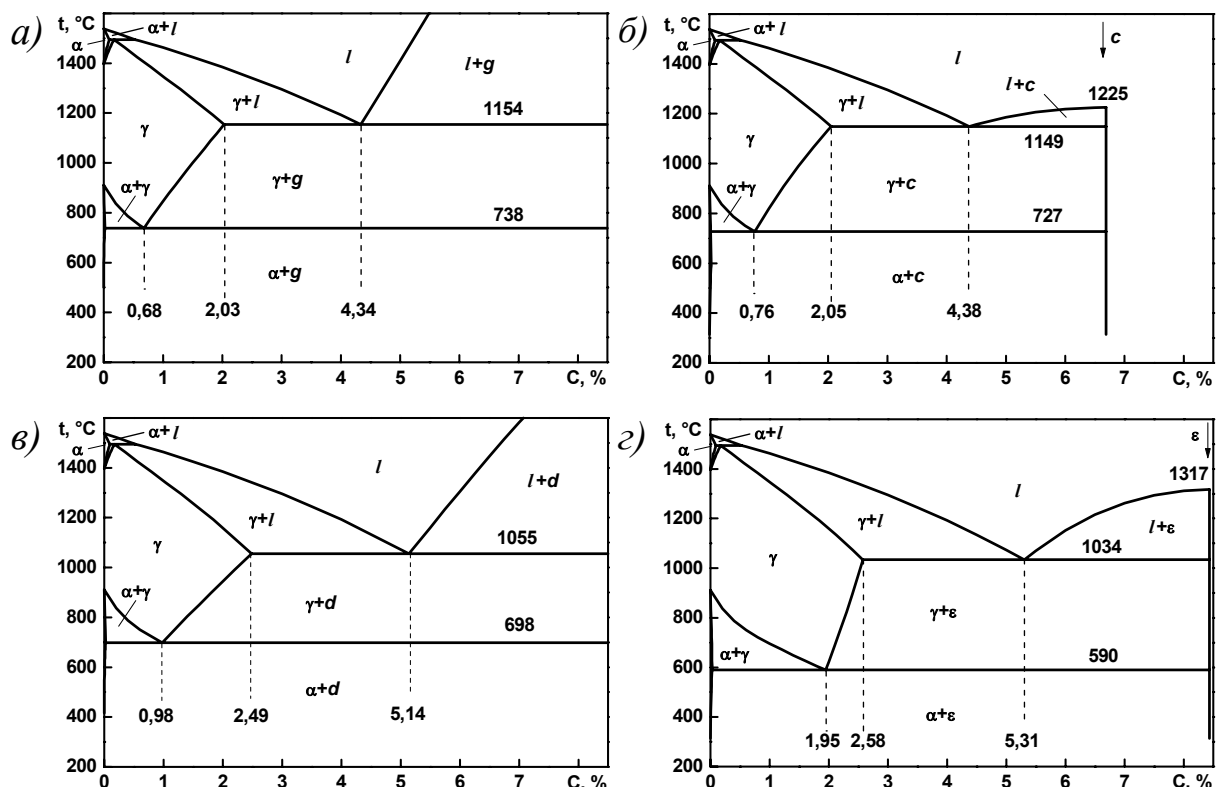


Рис. 6.1. Варианты диаграмм состояния системы Fe-C  
 а) железо-графит, б) железо-цементит, в) железо-алмаз, з) железо-ε-карбид

Координаты особых точек обсуждаемых диаграмм (рис. 6.1, а – з) отличаются весьма значительно. Так, растворимость высокоуглеродистых фаз в жидкости (l) и ГЦК-железе (γ) увеличивается в ряду графит – цементит – алмаз – ε-карбид с 4,34 до 5,31 % С и с 2,03 до 2,58 % С (при температуре эвтектики) соответственно. Температуры



личественного обоснования названных закономерностей необходимо сопоставить численные значения энергии Гиббса систем с участием различных высокоуглеродистых фаз в рассматриваемой области температур и концентраций.

Существование равновесий с одной высокоуглеродистой фазой возможно только в системе железо-графит, причем другие высокоуглеродистые фазы не конкурируют с графитом во всем рассматриваемом температурно-концентрационном интервале. Это означает, что невозможны равновесия с участием какой-либо пары высокоуглеродистых фаз, когда одной из них является графит. Расчет энергий Гиббса конкурирующих фаз для ряда характерных температур показывает, что остальные рассматриваемые высокоуглеродистые фазы могут участвовать в метастабильных равновесиях разного ранга попарно. Возможны следующие пары: цементит-алмаз, цементит- $\epsilon$ -карбид,  $\epsilon$ -карбид-алмаз.

На рис. 6.3, *a* показано взаимное расположение линий и точек, определяющих значение энергии Гиббса жидкости, графита, цементита, алмаза и  $\epsilon$ -карбида при 2050 °С. Энергии Гиббса цементита и  $\epsilon$ -карбида лежат выше линии, описывающей энергию Гиббса жидкости, следовательно, они участвовать в равновесии с ней не могут, причем значение энергии Гиббса у  $\epsilon$ -карбида меньше, чем у цементита. При рассматриваемой температуре в заэвтектической области системы возможны два равновесия: жидкость (25,02 % С) – графит и жидкость (31,55 % С) – алмаз, причем второе является метастабильным.

Чтобы выяснить характер плавления цементита, необходимо проследить за температурой точки, отвечающей составу стехиометрического цементита (25 % ат. С). Цементит имеет узкую область гомогенности, однако предположение о стехиометричности состава цементита позволяет с достаточной точностью описать геометрию диаграммы Fe-C. Минимальную энергию Гиббса в цементитном составе сообщает системе жидкость, т.е. в этой точке при данной температуре система нахо-

дится в однофазном жидком состоянии и точка  $2050\text{ }^{\circ}\text{C} - 25\% \text{C}$  находится выше графитного ликвидуса.

При понижении температуры системы до  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  картина взаимного расположения энергий Гиббса фаз изменяется (рис. 6.3, б). Цементит и  $\epsilon$ -карбид по-прежнему не могут находиться в равновесии с жидкостью, но значение энергии Гиббса цементита здесь уже меньше, чем у  $\epsilon$ -карбида. При этой температуре могут реализоваться два равновесия: стабильное – жидкости ( $21,26\% \text{C}$ ) с графитом и метастабильное – жидкости ( $26,13\% \text{C}$ ) с алмазом. Таким образом, точка цементитного состава при температуре  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  лежит между графитным и алмазным ликвидусами.

Картины взаимного положения энергий Гиббса рассматриваемых фаз при более низких температурах менее наглядны и допускают интерпретацию только при наличии числовых данных. Так, нигде в рассмотренном интервале температур ( $500 \dots 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) при составе жидкости  $x_{\text{C}} = 0,25$  невозможно равновесие «жидкость – цементит», т.е. цементит – инконгруэнтно плавящееся соединение.

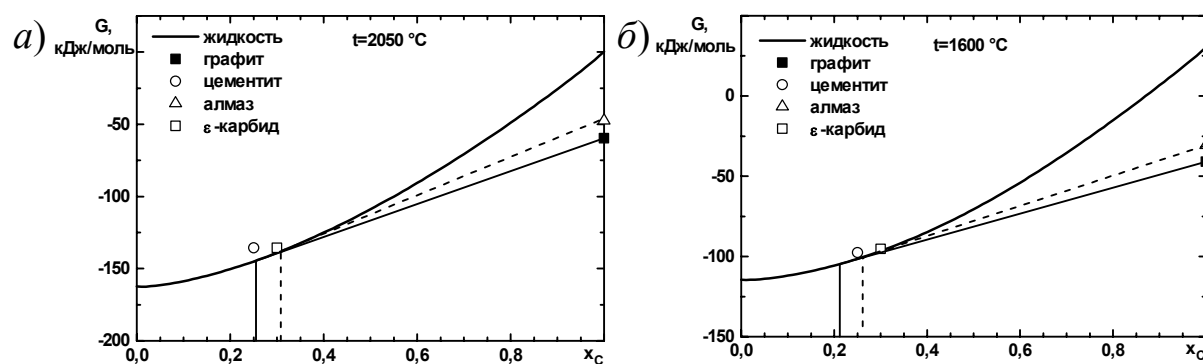


Рис. 6.3. Энергия Гиббса фаз системы Fe-C при  $2050\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а) и  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б)

Так, нигде в рассмотренном интервале температур ( $500 \dots 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) при составе жидкости  $x_{\text{C}} = 0,25$  невозможно равновесие «жидкость – цементит», т.е. цементит – инконгруэнтно плавящееся соединение.



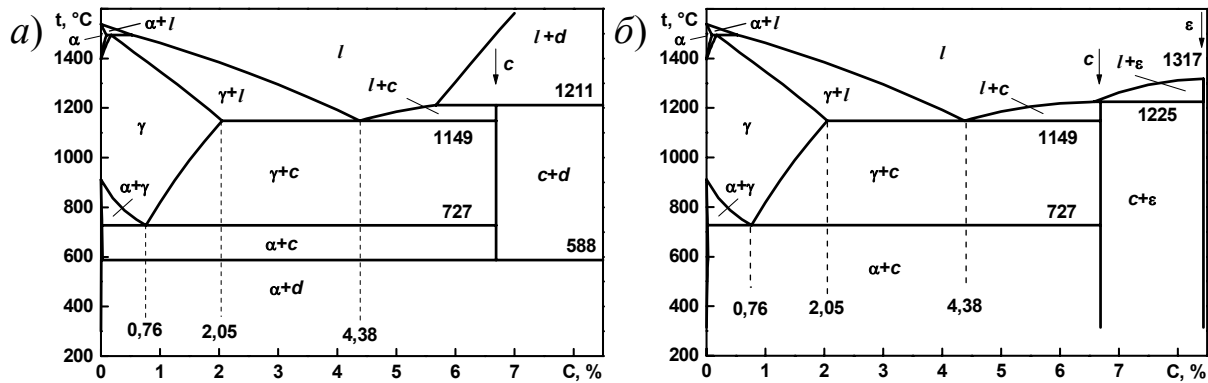


Рис. 6.4. Метастабильные диаграммы Fe-c-d (а) и Fe-c-ε (б) системы Fe-C первого (а) и второго (б) ранга метастабильности

К метастабильным системам первого ранга в заэвтектической области диаграммы Fe-C следует отнести равновесия с участием цементита и алмаза, второго ранга – с участием цементита и  $Fe_7C_3$ . Результаты термодинамических расчетов позволяют определить вид таких диаграмм состояния Fe-C (рис. 6.4, а, б) и количественно описать условия равновесия в них.

### 6.3. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ДИАГРАММЫ АЛЮМИНИЯ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

#### 6.3.1. Постановка задачи

Повышение прочностных свойств алюминиевых сплавов путем их легирования достаточно затруднено вследствие ограниченной способности алюминия образовывать твердые растворы в широком концентрационном интервале. Введение легирующих элементов даже в малых количествах приводит к образованию интерметаллических соединений, формирование которых не приводит к повышению прочности сплавов. При больших скоростях охлаждения можно путем кристаллизации из расплава получить сильно пересыщенные твердые растворы, что позволяет расширить пределы твердо-растворного легирования алюминиевых сплавов с повышенным содержанием легирующих – переходных элементов (хром, никель, титан, марганец, цирконий и др.).

При неравновесной кристаллизации двойных сплавов алюминия с добавками переходных металлов – в отличие от равновесной – возникают важные особенности:

- происходит зарождение и рост центров кристаллизации *стабильной*  $\alpha$ -фазы при термическом переохлаждении расплава относительно температуры  $T_M^\alpha$  равновесия твердой  $\alpha$ -фазы и жидкой фазы (рис. 6.5, а);
- происходит образование и рост центров кристаллизации *метастабильной*  $\beta$ -фазы при термическом переохлаждении расплава относительно температуры  $T_M^\beta$  равновесия твердой  $\beta$ -фазы и жидкой фазы (рис. 6.5, б);

При конкурентной кристаллизации стабильной и метастабильной фаз могут быть выделены области их преимущественного образования и роста, когда под влиянием кинетических факторов существенно изменяется соотношение скоростей зарождения  $n^\alpha$  и  $n^\beta$ , а также скоростей роста фаз  $V^\alpha$  и  $V^\beta$  (рис. 6.5, б-в).

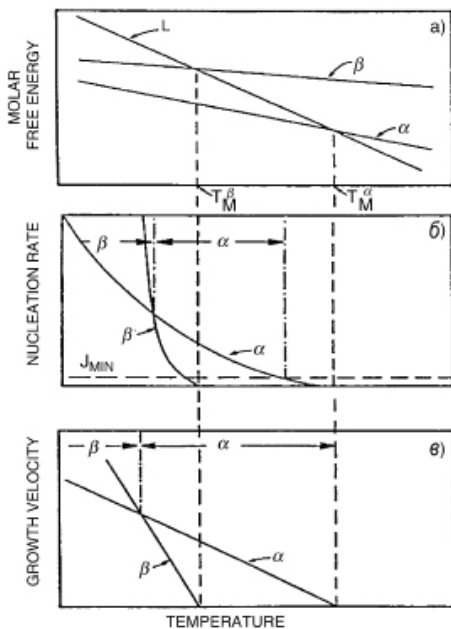


Рис. 6.5. Изменение свободной энергии Гиббса (а) при совместном зарождении (б) и росте (в) стабильной ( $\alpha$ ) и метастабильной ( $\beta$ ) фаз из жидкой фазы  $L$

Результат конкуренции определяется сочетанием воздействия термодинамических, теплофизических и кристаллизационных факто-

ров и в силу их системного взаимного влияния может быть оценен только средствами компьютерного моделирования на основе сопряженной физико-химической модели.

В реальных металлургических объектах время формирования заготовки из расплава соизмеримо с длительностью периода, когда различные конкурирующие структурные составляющие сосуществуют и формируют структурно-неоднородное изделие. Отдельные зоны таких заготовок обнаруживают разное соотношение долей стабильных и метастабильных фаз (примером служит серая, отбеленная или половинчатая структура чугунов).

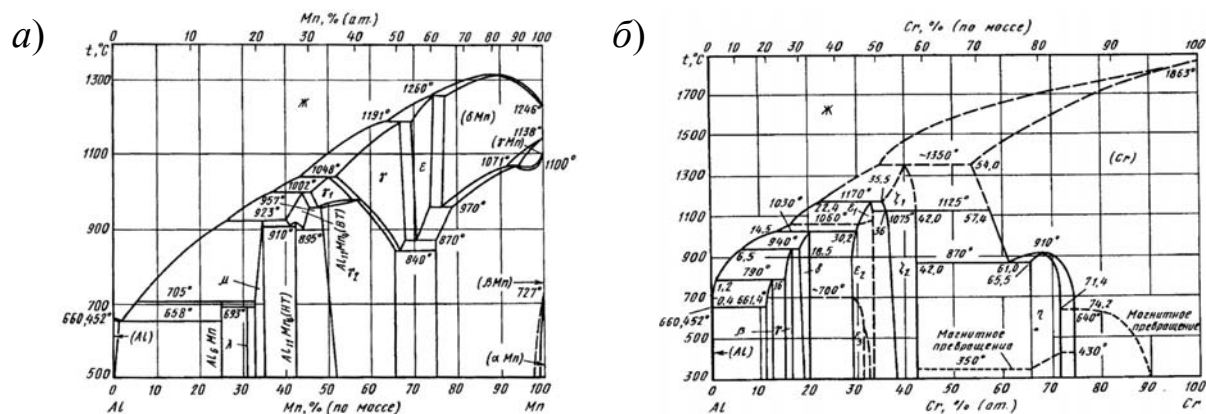


Рис. 6.6. Экспериментальные диаграммы состояния Al-Mn (а) и Al-Cr (б)

Отличительной особенностью двойных диаграмм состояния алюминия с переходными металлами Al-X (рис. 6.6) является малое значение предела растворимости  $C_\alpha$  компонента X в алюминии и сдвиг эвтектической  $C_E$  (перитектической  $C_P$ ) точки в область малых содержаний алюминия, что связано со значительным различием между физико-химическими характеристиками алюминия и компонента X (в частности, по температурам плавления). По этой же причине первые, а также и последующие, промежуточные соединения типа  $\text{Al}_m\text{X}_n$  ( $C_\beta$ ) имеют высокую температуру плавления, вследствие чего наклон поверхности ликвидуса  $p_\beta$  в заэвтектической (заперитектической) области начального блока диаграммы состояния является весьма значи-

тельным по сравнению с величиной  $p_\alpha$  в доэвтектической (доперитектической) области.

При построении начальных блоков метастабильных диаграмм состояния эвтектического или перитектического типа наиболее вероятно формирование промежуточной фазы (из большого числа образующихся в двойной системе интерметаллидов), ближайшей к  $\alpha$ -Al (стабильный твердый раствор с алюминием), или образование твердого раствора, получаемого при продолжении линий доэвтектической области равновесной диаграммы (рис. 6.7).

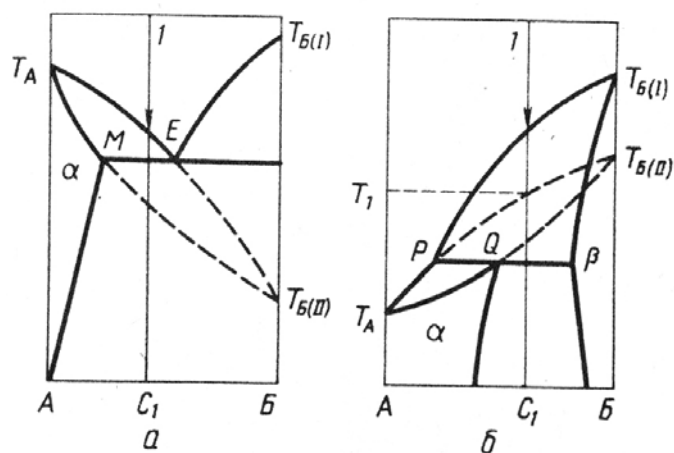


Рис. 6.7. Схемы формирования метастабильных твердых растворов в системах эвтектического (а) и перитектического (б) типа

Далее кратко рассмотрены (на примере систем Al-Mn и Al-Cr) диаграммы состояния эвтектического и перитектического типа, совмещающие линии выделения стабильных и метастабильных фаз.

### 6.3.2. Построение и анализ диаграмм состояния эвтектического типа

В двойной системе Al-Mn (рис. 6.6, а и 6.8, а) стабильной фазой в начальном блоке диаграммы состояния является фаза  $Al_6Mn$ , которая образует с алюминием эвтектику Al- $Al_6Mn$  с пределом растворимости  $C_\alpha = 1,5\%$  Mn и эвтектической точкой  $C_E = 2,0\%$  Mn. Следующей за  $Al_6Mn$  стабильной фазой системы Al-Mn является  $Al_4Mn$  – возможная основа метастабильной двойной системы эвтектического типа Al-

Al<sub>4</sub>Mn с пределом растворимости  $C_{\alpha}^* = 1,7\%$  Mn и эвтектической точкой  $C_E^* = 2,3\%$  Mn (рис. 6.8, а).

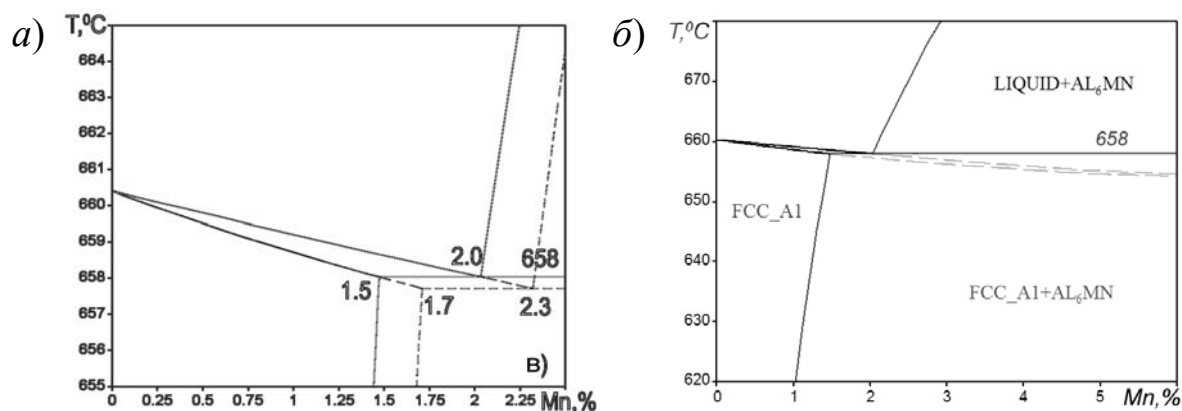


Рис. 6.8. Начальные блоки двойной диаграммы состояния Al-Mn при совмещении стабильной (сплошные линии) и метастабильной (пунктир) кристаллизации с выделением фаз Al<sub>4</sub>Mn (а) и  $\alpha$ -Al\* (б)

Сопоставление этих цифр с опубликованными экспериментальными данными о том, что при достаточно высокой скорости охлаждения возможно получение твердого раствора с содержанием марганца до 7,7%, свидетельствует о реализации иной альтернативы – формирования метастабильного твердого раствора  $\alpha$ -Al\* (рис. 6.8, б).

Оценить вероятность осуществления того или иного (в том числе, и совместного) варианта кристаллизации возможно только при проведении количественного анализа экспериментально получаемых структур или средствами компьютерного моделирования зарождения и роста кристаллитов различных указанных выше фаз в условиях термического переохлаждения расплава с учетом сопутствующего выделения скрытой теплоты кристаллизации, которая для интерметаллических фаз может иметь значительную величину.

Начальные блоки ряда двойных сплавов Al (в частности, с Fe, Ni и Ce) представляют собой эвтектические системы весьма различной геометрии ( $C_{\alpha}$ ,  $C_E$ ,  $p_{\alpha}$ ,  $p_{\beta}$ ), что создает предпосылки для получения метастабильных структур с повышенным содержанием этих компонентов на базе эвтектических композиций.

Двойные сплавы алюминия, для которых характерно образование начального блока диаграммы состояния *эвтектического типа*, кристаллизуются в условиях диффузионного перераспределения компонентов в переохлажденном бинарном расплаве А-В, происходящего в микромасштабе на фронте роста эвтектической колонии, образованной регулярными пластинчатыми выделениями фаз  $\alpha$  и  $\beta$  (см. рис. 5.16).

Скорость роста эвтектических колоний  $\mathcal{G}(\Delta T)$ , определяемая переохлаждением  $\Delta T$ , диктует интенсивность накопления компонентов в расплаве на фронте кристаллизации и их перенос в направлении, перпендикулярном направлению роста, поскольку движущие силы диффузионного перемещения компонентов определяются перепадом концентраций  $C_\alpha - C_\beta$  (рис. 5.16, *a*), возникающим вследствие переохлаждения  $\Delta T$  относительно равновесной температуры  $T_E$ . Таким образом, наиболее динамичная компонента системы – переохлаждение  $\Delta T$ , зависящее от условий теплоотвода, – обеспечивает баланс между тепловыми, диффузионными и кристаллизационными параметрами процесса (термодинамическими –  $p_\alpha, p_\beta, T_E, C_\alpha^C, C_\beta^C$ ; диффузионными –  $D_\alpha^L$  и  $D_\beta^L$ ; кристаллизационными и т.д.). Высокая скорость взаимосогласования параметров процесса, обусловленная относительно большой величиной коэффициентов диффузии  $D_\alpha^L$  и  $D_\beta^L$  в жидкой фазе в микромасштабе межпластинчатых расстояний  $\lambda$ , создает возможность протекания эвтектической кристаллизации при весьма интенсивном теплоотводе. По этой причине в системах эвтектического типа, в отличие от систем перитектического типа (см. разд. 6.3.3), может быть реализовано выделение эвтектических агрегатов различной морфологии (пластинчатых, стержневых, игольчатых, ячеистых и др.), образуемых как стабильными, так и метастабильными фазами, даже при чрезвычайно высоких скоростях охлаждения расплава.

### 6.3.3. Построение и анализ диаграмм состояния перитектического типа

В сплавах алюминия, образующих со стабильными фазами начальные блоки диаграмм состояния перитектического типа (Cr, Ti, Zr, V и др.), метастабильный вариант формирования структуры реализуется на основе экстраполяции линий твердого раствора переходного металла в алюминии (рис. 6.7, б) в перитектическую область.

В двойной системе Al-Cr (рис. 6.6, б и 6.9, а) стабильная интерметаллидная фаза  $Al_{13}Cr_2$  дает с алюминием перитектическую реакцию при содержании хрома больше  $C_a = 0,29\%$ . Избыточная фаза  $Al_{13}Cr_2$  образуется по перитектической реакции в сплавах, содержащих более  $C_p = 0,66\%$  Cr. Следующей за ней стабильной фазой, которая могла бы дать метастабильные выделения, является фаза  $Al_{11}Cr_2$ , содержащая 26 % Cr – и в силу большого различия по составу с исходным сплавом – имеющая малую вероятность реализации.

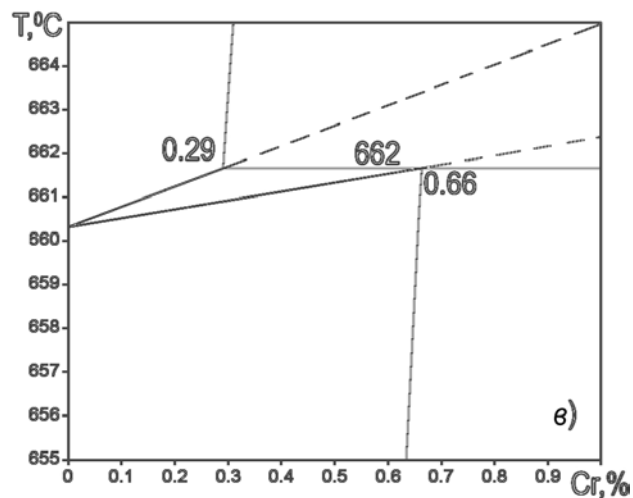


Рис. 6.9. Начальные блоки двойной диаграммы состояния Al-Cr при совмещении стабильной (сплошные линии) и метастабильной (пунктир) кристаллизации с выделением фаз  $Al_{13}Cr_2$  и  $\alpha-Al^*$

Важно подчеркнуть, что *термодинамические* условия для образования зародышей метастабильной фазы  $\alpha-Al^*$ , определяемые высоким значением угла наклона линии ликвидуса  $p_\beta$  за пределами области твердого раствора и, соответственно, значительного переохлаждения для ее формирования, неблагоприятны и для его реализации необходимо весьма интенсивное охлаждение расплава.

В разд. 5.3 отмечены отличительные особенности перитектического превращения, в котором участвуют три фазы ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $L$ ), согласно которым вскоре после начала перитектической реакции  $\beta + L \rightarrow \alpha$  (см. рис. 5.13, б) выделения  $\alpha$ -фазы покрывают первичную  $\alpha$ -фазу сплошной оболочкой (см. рис. 5.13). В результате возможность перитектического превращения определяется интенсивностью диффузионного переноса второго компонента через оболочку  $\alpha$ -фазы, окружающей первичную  $\beta$ -фазу.

Условия для протекания перитектической реакции в сплавах алюминия, когда диффузия в твердой фазе практически подавлена ввиду низкого значения коэффициента диффузии  $D_\alpha$  второго компонента в оболочке фазы  $\alpha$ -Al (см. табл. 5.2), отсутствуют. В результате после выделения первичной  $\beta$ -фазы остаточный расплав кристаллизуется в ходе превращения  $L \rightarrow \alpha$ , т.е. путем выделения твердого раствора  $\alpha$ -Al, являющегося в этих условиях метастабильной фазой.

#### **6.4. ГАЗОУСАДОЧНАЯ ПОРИСТОСТЬ В ОТЛИВКАХ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

Данный раздел посвящен изучению условий и механизма образования газоусадочной пористости при затвердевании алюминиевых сплавов, являющейся одним из распространенных дефектов отливок, возникающих при различных способах литья алюминиевых сплавов (литье под низким давлением и др.).

С этой целью необходимо:

- выяснить влияние различных факторов на растворимость водорода в алюминиевых сплавах;
- оценить парциальное давление водорода, необходимое для образования газовых пор;
- изучить взаимосвязь и взаимное влияние между пористостью газового и усадочного происхождения;
- построить математическую модель образования газоусадочной пористости в алюминиевых сплавах;



- рассмотреть влияние различных технологических и металлургических факторов на развитие пористости в отливках из алюминиевых сплавов, а также наметить меры по ее предупреждению.

При моделировании процесса формирования газоусадочной пористости на базе решения сопряженных задач теплообмена отливки с формой (уравнение Фурье) и задачи кристаллизации, отягощенной расчетом теплофизических характеристик сплава в каждый момент времени, рассчитывается распределение температуры, а также размеры и расположение зоны затвердевания и доля жидкой фазы  $f^L$ . На основе полученных данных проводится оценка локального соотношения фильтрационного потока  $q_\phi$  и расхода расплава  $q_\varepsilon$ , компенсирующего со скоростью  $u$  усадку  $\varepsilon$  фазового перехода. При  $q_\phi < q_\varepsilon$  образуется усадочная пористость объемом  $V_\Pi$

$$\frac{\partial V_\Pi}{\partial \tau} = u \nabla f^L - \varepsilon \frac{\partial f^L}{\partial \tau}, \quad (6.1)$$

заполняемая диффундирующим в поры водородом. При  $q_\phi > q_\varepsilon$  падение давления  $P$  в зоне затвердевания с проницаемостью  $k$  оценивается фильтрационным уравнением

$$\frac{k}{\mu f^L} (\nabla P - \rho g) \nabla f^L + \varepsilon \frac{\partial f^L}{\partial \tau} = 0, \quad (6.2)$$

и вызывает понижение растворимости водорода  $S$  в остаточном расплаве

$$S = S_0 \sqrt{\frac{P + 2\sigma/r_0}{P_0}} \exp\left(-\frac{\Delta H}{2RT}\right), \quad (6.3)$$

где  $P_0$  – атмосферное давление,  $\mu$ ,  $\sigma$  – динамическая вязкость и поверхностное натяжение расплава,  $r_0$  – радиус образующихся пузырьков,  $r_0 = d_1/2 = f(\tau_3)$ ;  $\Delta H$  – энтальпия растворения водорода,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Падение растворимости по ходу кристаллизации связано не только с падением давления в фильтрующем расплаве, но также с уменьшением количества жидкой фазы и со снижением температуры расплава (6.4). По мере кристаллизации происходит обогащение расплава водородом, так как растворимость водо-

рода в жидком алюминии намного выше, чем в твердом. При  $[H_L] > S$  (рис. 6.10) происходит выделение пузырьков радиусом  $r_0$ , суммарный объем которых определяется уравнением массового баланса

$$[H_0] = [H_L]f_L + [H_S](1 - f_L) + \frac{(P + 2\sigma/r_0)V_i^*}{RT}, \quad (6.4)$$

где  $[H_L]$ ,  $[H_S]$  – концентрация водорода в жидкой и твердой фазе,  $V_i^*$  – суммарный объем образующихся газоусадочных пор.

Разработанная модель позволяет исследовать кинетику образования газоусадочной пористости по ходу затвердевания сплава, оценить распределение пористости по сечению отливки, изучить влияние различных технологических факторов (газонасыщенность расплава  $[H_0]$ , состава сплава, условий затвердевания и т.д.) на формирование газоусадочной пористости (рис. 6.11) и определить область значений изменения этих факторов, при которых обеспечивается получение качественных отливок без пористости. В частности, результаты расчета по построенной модели показывают, что увеличение внешнего давления над расплавом подавляет развитие газоусадочной пористости, что особенно важно при литье под низким давлением, где есть возможность поддерживать давление над расплавом в форме на достаточно высоком уровне.

Сопоставление результатов серии численных и натуральных, представленных в литературе, экспериментов показывает, что построенная модель с достаточной степенью достоверности описывает процесс формирования газоусадочной пористости в отливках из силуминов и может использоваться для оценки разработанной технологии литья и ее корректировки.

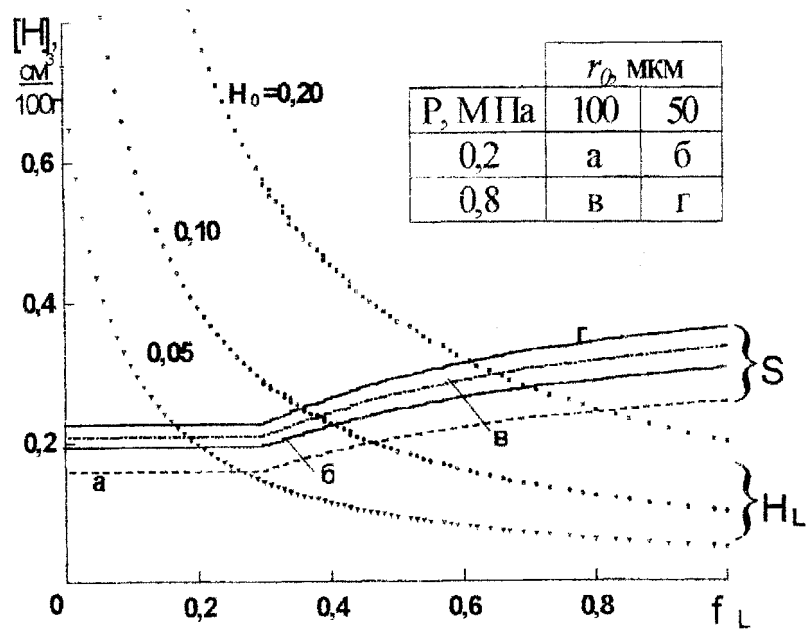


Рис. 6.10. Условия зарождения газовой пористости

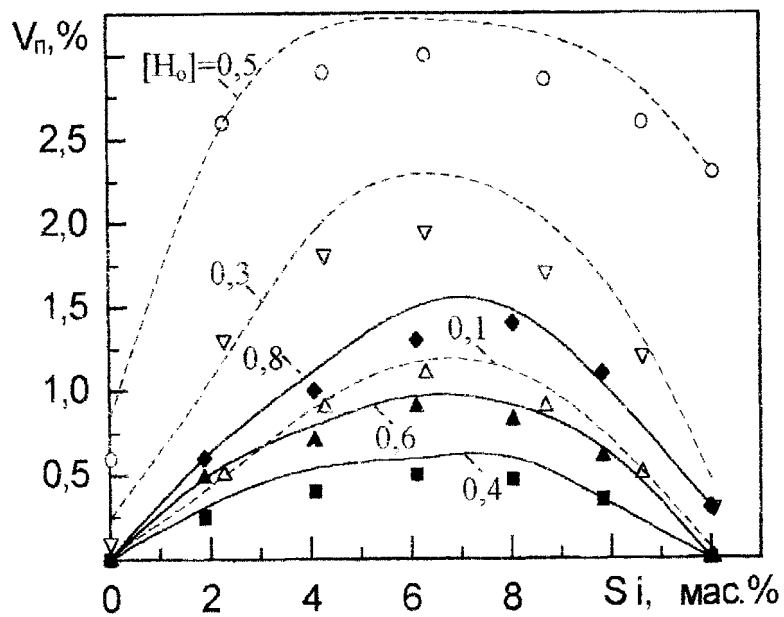


Рис. 6.11. Зависимость пористости от состава сплавов Al-Si, газосодержания расплава и скорости охлаждения во время кристаллизации отливки.

Точки – экспериментальные данные.

Штриховая линия – сухая песчаная форма при 20 °С,  $\tau_3 \approx 9$  мин.

Сплошная линия – чугунный кокиль при 20 °С,  $\tau_3 \approx 0,9$  мин

## 6.5. НЕОДНОРОДНОСТЬ СТРУКТУРЫ ПРИ ЗАКАЛКЕ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ПОКОВОК

### 6.5.1. Постановка задачи

При изготовлении корпусов современных атомных энергетических установок (АЭС) используются кованные заготовки сложной формы с толщиной стенок 400...500 мм. Разработка технологических процессов, применяемых для изготовления таких ответственных заготовок, требует производственного опробования их на опытных поковках натурального размера для подтверждения возможности получения по всему сечению требуемых прочностных и пластических характеристик. Такого рода эксперименты являются дорогостоящими и часто оказываются неосуществимыми по экономическим причинам. Поэтому весьма актуальным при разработке технологии изготовления крупногабаритных поковок сложной формы является применение *компьютерного моделирования* с целью надежного прогнозирования обеспечения требуемой структуры и свойств по сечению изделия.

Технические условия на поставку заготовок для АЭС включают жесткие требования по комплексу механических характеристик. Важнейшими из них являются прочностные и пластические характеристики при комнатной и рабочей (350 °С) температурах, а также критическая температура хрупкости, определяемые непосредственно на металле заготовки. Определение механических свойств заготовок деталей для АЭС производится на образцах, вырезаемых из наиболее толстостенной части. Для обеспечения нормированной величины прочности, пластичности и вязкости необходимо получение однородной бейнитно-мартенситной структуры по всему сечению заготовки при закалке.

Компьютерное моделирование режима закалки при термической обработке сопряжено с решением ряда задач:

- расчет нагрева (и охлаждения) в печи или на воздухе с учетом сопряженного лучистого и конвективного теплообмена заготовки сложной формы со стенками и подом печи (задача многих тел)

- при изменении теплофизических свойств металла в широком интервале температур;
- расчет охлаждения заготовки сложной конфигурации с учетом зависимости теплофизических свойств металла от температуры при закалке в среде с резким изменением конвективного коэффициента теплоотдачи на поверхности заготовки в условиях нестационарного источника тепла, которым является тепловой эффект фазового превращения, интенсивность которого является функцией формирующейся структуры;
  - моделирование кинетики неравновесного фазового превращения, температурный интервал и тепловой эффект которого зависят от локальных условий охлаждения переохлажденного аустенита ниже равновесной температуры его устойчивости;
  - прогноз структуры и механических свойств в объеме заготовки сложной конфигурации на основе обобщения результатов моделирования и опытных данных об особенностях формирования фаз при непрерывном охлаждении данной марки стали.

### **6.5.2. Методика численного моделирования процесса закалки**

Для моделирования тепловых процессов при закалке в работе методом конечных разностей осуществлено численное решение уравнения Фурье

$$c \frac{\partial t}{\partial \tau} = \lambda \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) + L \frac{\partial m}{\partial \tau}, \quad (6.5)$$

в котором  $t$  – температура;  $\tau$  – время;  $x, y, z$  – пространственные координаты;  $c$  и  $\lambda$  – объемная теплоемкость и теплопроводность металла;  $L$  – объемная теплота образования новой фазы;  $m$  – количество новой фазы.

Моделирование проводили для заготовки с габаритными размерами  $3000 \times \varnothing 2660$  мм (рис. 6.12), конфигурацию которой описывает сеточная модель, содержащая около  $3 \cdot 10^6$  узлов сетки (размеры сеточных элементов 12...15 мм). Значения объемной теплоемкости  $c$ ,

теплопроводности  $\lambda$  и теплоты выделения феррита, бейнита и мартенсита в зависимости от температуры для стали 15X2МФА задавали согласно данным термодинамического моделирования для многокомпонентной системы Fe-C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V и обобщения ряда литературных данных.

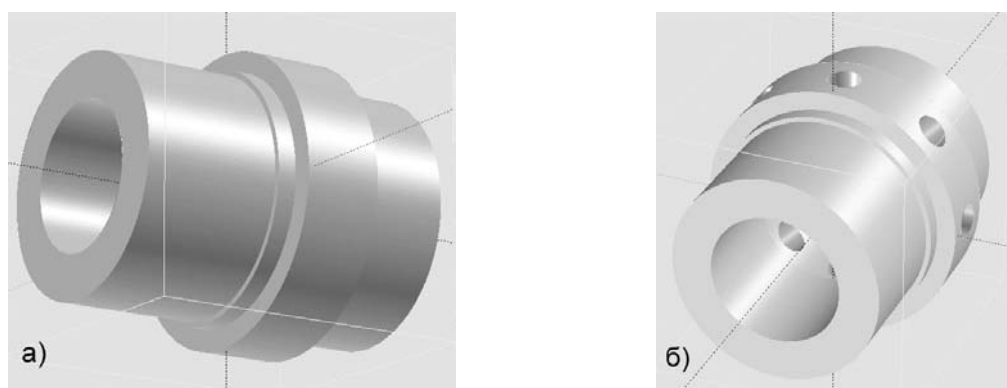


Рис. 6.12. Геометрические модели заготовки  
а) без отверстий под патрубки; б) с отверстиями диаметром 350 мм

Для решения обратной задачи по определению параметров статистической модели, описывающих температурную зависимость коэффициента теплоотдачи, использовали экспериментальные данные термического анализа при закалке в воде модельной заготовки размером  $270 \times 650 \times 765$  мм из исследуемой марки стали, проведенного в заводских условиях.

Для моделирования кинетики твердофазного превращения и структурообразования при непрерывном охлаждении исследуемой заготовки использовали данные дилатометрического исследования и структурного анализа, проведенного в широком интервале скоростей охлаждения ( $0,01 \dots 50$  К/с), а также построенную на их основе термокинетическую диаграмму структурных превращений стали 15X2МФА (рис. 6.13). Представленная диаграмма (с наложенными кривыми изменения температуры при постоянной скорости охлаждения) показывает взаимное расположение областей выделения мартенсита (М), бейнита (Б) и феррита (Ф) и позволяет приближенно оценить условия

формирования структуры при известной скорости непрерывного охлаждения заготовки произвольной конфигурации.

На термокинетической диаграмме отмечены границы:

- *m. A* – верхняя граница формирования чисто мартенситной (М) структуры и нижняя граница образования смешанной мартенситно-бейнитной (М+Б) структуры;
- *m. B* – верхняя граница образования смешанной М+Б структуры и нижняя граница образования чисто бейнитной (Б) структуры;
- *m. C* – нижняя граница выделения следов феррита  $\Phi$  (по данным металлографического анализа);
- *m. C\** – нижняя граница выделения феррита и образования комбинированной феррито-бейнитной ( $\Phi$ +Б) структуры (по данным дилатометрического исследования).

Пунктирная линия *A-B* проведена по данным металлографического анализа.

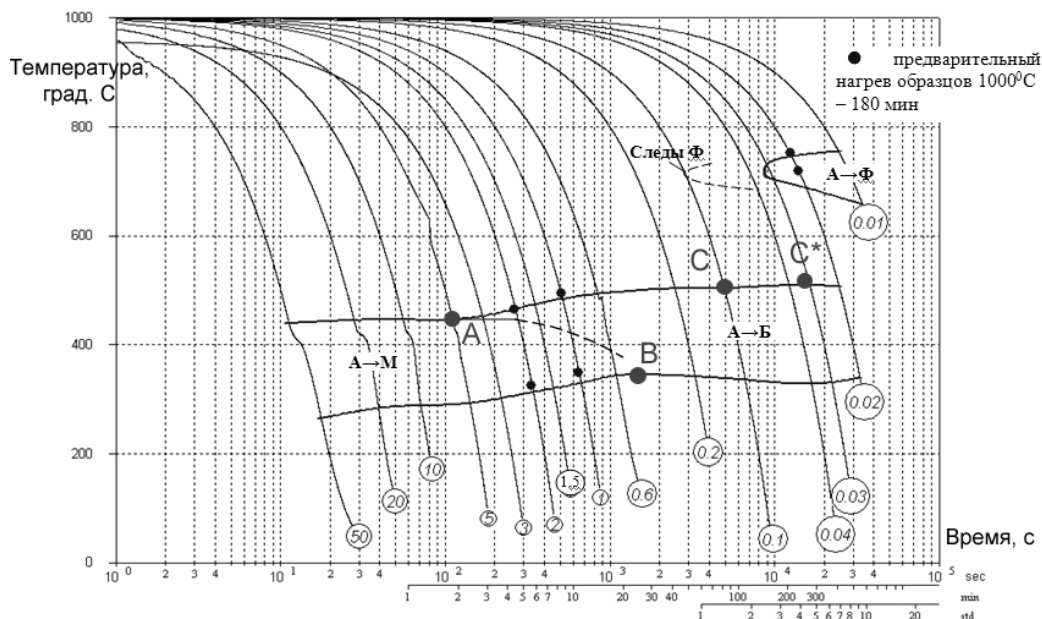


Рис. 6.13. Термокинетическая диаграмма превращения аустенита

Обработка дилатометрических кривых изменения позволила выявить температурные границы начала  $t_n$  и конца  $t_k$  фазовых превращений, определить значения температурных коэффициентов расширения (сжа-

тия)  $\alpha$ , а также найти объемный эффект фазовых превращений  $\Delta V(t)$  и рассчитать количество новой фазы  $m(t)$  в зависимости от температуры.

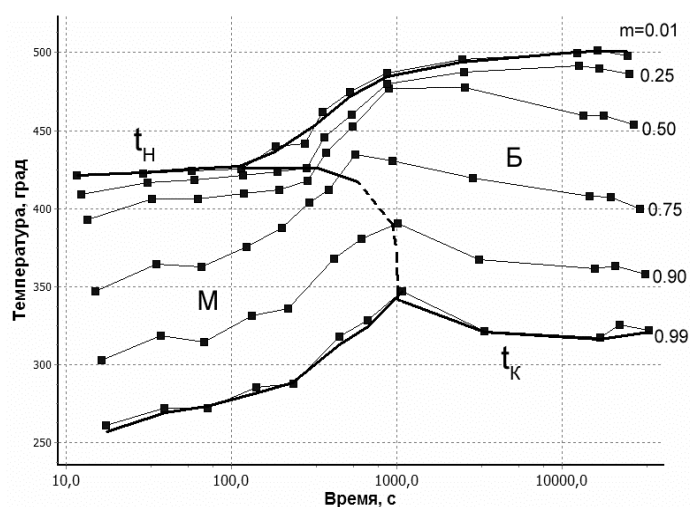


Рис. 6.14. Кинетическая диаграмма выделения новой фазы  $m$  и температурные границы ( $t_H$ ,  $t_K$ ) фазовых превращений аустенита стали 15X2МФА

Полученная диаграмма зависимости  $m(t, \tau)$  (рис. 6.14) использована при моделировании тепловых процессов для вычисления темпа выделения теплоты фазового превращения  $L \frac{\partial m}{\partial t}$ , определяющего величину последнего члена уравнения (6.5).

### 6.5.3. Численный анализ структурообразования в процессе закалки

Набор полученных расчетом термических кривых в различных точках наиболее массивного сечения заготовки толщиной 480 мм (рис. 6.15), наложенных на термокинетическую диаграмму распада аустенита, показывает, что в этой зоне образуется практически однородная бейнитная структура за исключением тонкого наружного слоя, где термические кривые пересекают область Б-М смеси, и осевой зоны, в которой термические кривые захватывают область выделения следов феррита.

На рис. 6.16 представлены характерные сечения заготовки, где выделены зоны формирующейся структуры – мартенсито-бейнитной, чисто бейнитной и бейнитной со следами феррита, соответствующие приведенным на рис. 6.15 термическим кривым.



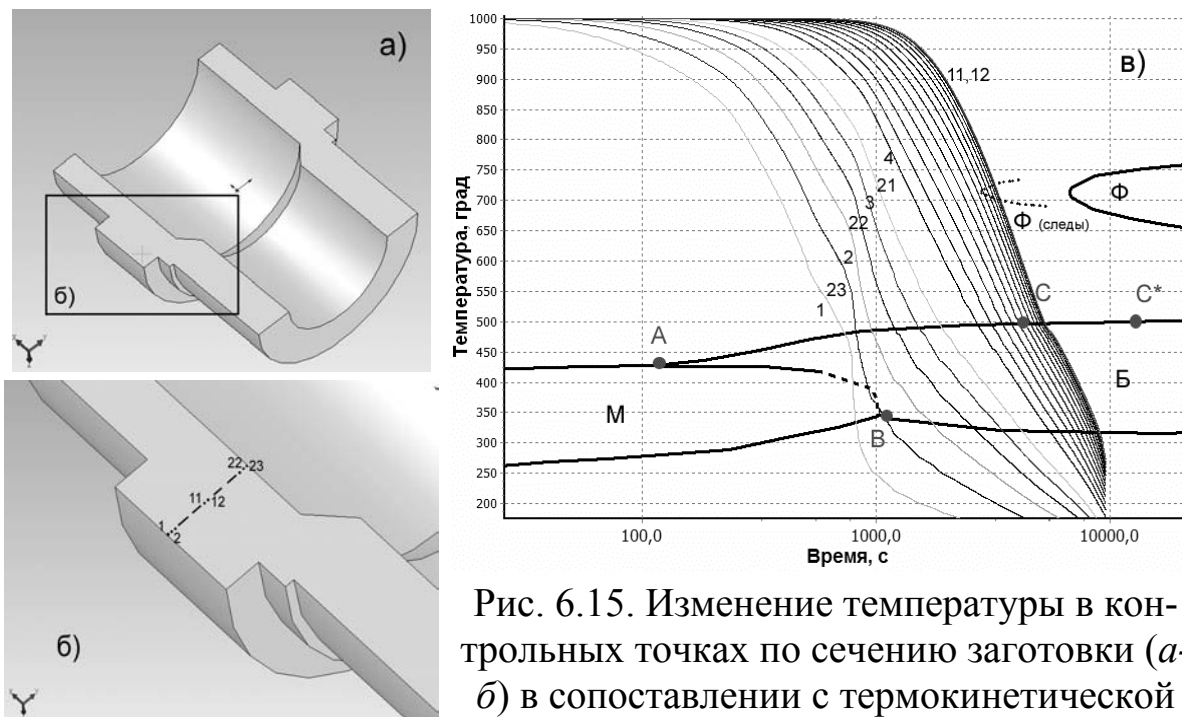


Рис. 6.15. Изменение температуры в контрольных точках по сечению заготовки (а-б) в сопоставлении с термокинетической диаграммой распада аустенита стали 15X2MФА и положением точек А, В, С и С\* (в) изменения структуры

Для опытной конструкции массивной заготовки (рис. 6.12, б) моделирование условий закалки показывает, что под влиянием охлаждающего воздействия закалочной жидкости в поперечных отверстиях, как показано на рис. 6.17, в центральных участках наиболее массивной части формируется однородная бейнитная структура, не содержащая следов феррита.

Для установления связи между твердостью и условиями охлаждения исследуемого металла были использованы данные по твердости, измеренной на дилатометрических образцах, в зависимости от заданной (постоянной) скорости их охлаждения.

На основе полученной статистической зависимости определено изменение твердости в продольном сечении заготовки (рис. 6.18). Отмеченные выше особенности термического режима закалки (рис. 6.15) и образующегося распределения структуры (рис. 6.16, 6.17) определяют малое различие в величине твердости по сечению и совпадающий ее характер в обеих исследованных заготовках.

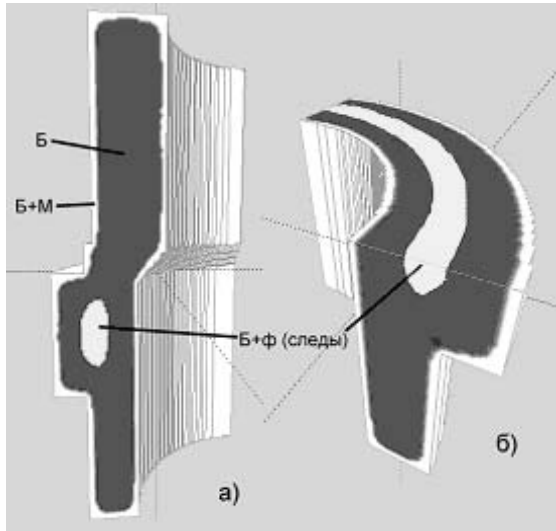


Рис. 6.16. Распределение мартенсито-бейнитной (М+Б), чисто бейнитной (Б) и бейнитной со следами феррита (Б+Ф) структуры в поперечном (а) и продольном (б) сечении заготовки

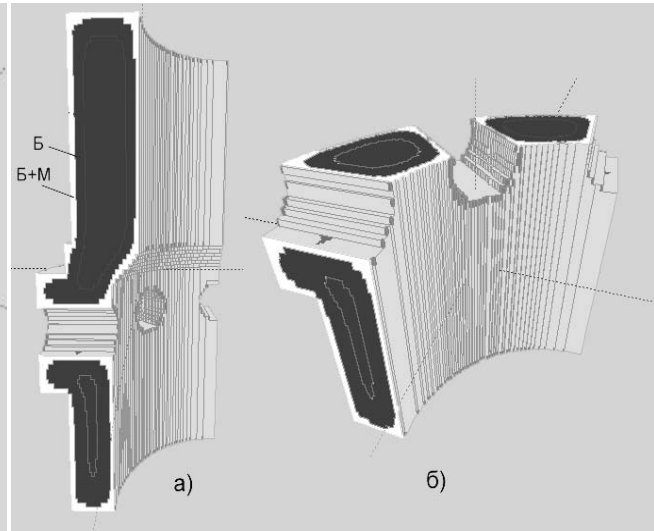


Рис. 6.17. Распределение мартенсито-бейнитной (М+Б) и чисто бейнитной (Б) структуры в продольном (а) и поперечном (б) сечении заготовки с поперечными отверстиями

Исследование микроструктуры металла поковки, а также механических свойств (растяжение при +20 и +350 °С и определение критической температуры хрупкости) на пробах, отбираемых в различных зонах поковки, подтвердило наличие отдельных зерен структурно-свободного феррита только в середине сечения массивной зоны (рис. 6.16), во всех остальных частях поковки наблюдается структура отпущенного бейнита. Сравнительные результаты испытаний механических свойств в различных зонах поковки свидетельствуют, что металл поковки имеет практически одинаковый уровень механических характеристик в центральной части массивного сечения и в месте отбора проб для сдаточных испытаний, поскольку наличие отдельных зерен структурно-свободного феррита не влияет на уровень механических свойств стали.

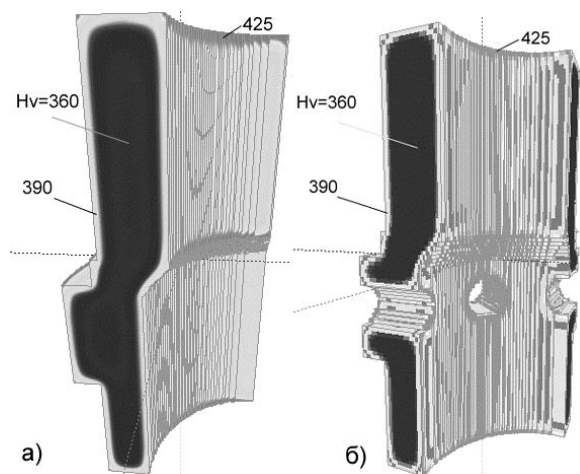


Рис. 6.18. Расчетное распределение твердости в продольном сечении массивной заготовки (а) и заготовки с поперечными отверстиями (б)

## 6.6. ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ ПРИ ХОЛОДНОМ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ

### 6.6.1. Постановка задачи

Метод холодного газодинамического напыления (ХГДН), запатентованный в 1986 г., получил широкое распространение как эффективный и технологически гибкий инструмент получения покрытий различного рода.

Термическое состояние частиц при ударе в зависимости от их скорости  $V_P$  и диаметра частиц  $D_P$  интенсивно изменяется в результате частичного или полного прогрева и/или оплавления и может быть оценено на основе введения понятий о первой  $V_1$ , второй  $V_2$  и третьей  $V_3$  критических скоростях. Скорость  $V_1$  отвечает условиям, когда за время контакта после соударения *наружная часть* прогреваемого объема достигает температуры плавления; по достижении скорости  $V_2$  появляется возможность частичного расплавления материала наружной области частицы; скорость  $V_3$  отмечает условия сквозного прогрева частицы.

Как следует из представленной на рис. 6.19 расчетной диаграммы для частиц алюминия, в условиях ХГДН преобладающие термические условия при соударении частицы с преградой отвечают неполному прогреву частицы ( $V_P < V_3$ ), когда максимальная температура не достигает температуры плавления ( $V_P < V_1$ ).

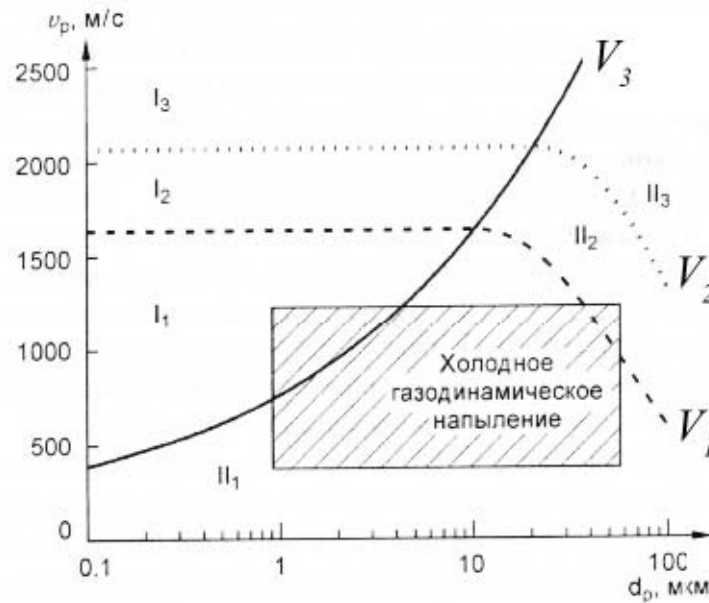


Рис. 6.19. Диаграмма прогрева частиц при соударении с преградой в зависимости от их диаметра и скорости

Процесс внедрения частицы в преграду сопровождается значительной сдвиговой деформацией материала по обеим сторонам поверхности контакта и разогревом пограничной зоны. При взаимном перемещении контактирующих поверхностей возникает сила сопротивления (сила трения  $F_T$ ), являющаяся суммой деформационной  $F_D$  и адгезионной  $F_A$  составляющих:

$$F_T = F_D + F_A, \quad (6.6)$$

которые связаны с деформированием микровыступов приповерхностного слоя и с молекулярным взаимодействием плотно контактирующих поверхностей. Механическая энергия, затрачиваемая на преодоление сил трения в процессе торможения частицы, рассеивается в форме тепла в местах действия молекулярных сил и в объемах деформируемых микровыступов. Мощность источника тепла, действующего на контактной поверхности в процессе внедрения частицы в преграду, составляет:

$$N = F_T W = f_T P W, \quad (6.7)$$

где  $W$  – скорость взаимного смещения поверхностей трения;  $P$  – сила нормального давления на поверхности трения;  $f_T$  – коэффициент тре-

ния скольжения на контактной поверхности, разделяющей частицу и преграду. Повышение температуры в зоне контакта вызывает увеличение пластичности материалов, облегчает деформирование их микровыступов в приповерхностном слое и способствует молекулярному взаимодействию контактирующих поверхностей.

При напылении на мишень холодных частиц с аморфной структурой возникает задача определения оптимального режима, который обеспечивает необходимую прочность покрытия и вместе с тем гарантирует сохранение его аморфной структуры.

### **6.6.2. Численная модель прогрева частицы при столкновении с преградой**

Численное решение задачи прогрева частицы, имеющей форму сжатого сфероида (рис. 6.20), при столкновении с преградой получено методом конечных разностей на основе уравнения Фурье при граничных условиях интенсивного тепловыделения вследствие трения по поверхности контакта в течение времени торможения частицы. Конфигурацию частицы с исходными габаритными размерами 25...50 мкм с учетом полученного при ударе о преграду сжатия в продольном направлении и уширения (расплющивания) в поперечном направлении (рис. 6.20) задавали с помощью трехмерной геометрической модели. Сеточная модель, используемая для решения задачи, содержала около 120...200 узлов по трем пространственным координатам.

Значения объемной теплоемкости  $c$  и теплопроводности  $\lambda$  материалов частицы и мишени (преграды), а также теплоты выделения твердой фазы в зависимости от температуры задавали по данным термодинамического моделирования для многокомпонентной системы Fe-C-B и обобщения литературных данных.

Режимные и геометрические параметры процесса прогрева частицы при столкновении с преградой, определяющие начальные и граничные условия задачи, рассчитывали для заданных значений диаметра  $D_p$  (25...50 мкм) и скорости  $V_p$  (100...400 м/с) частицы.

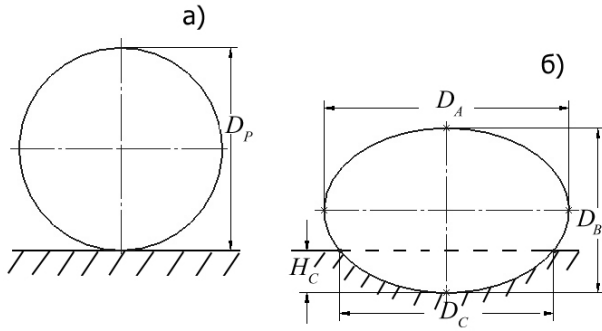


Рис. 6.20. Деформация сферической частицы (а) при внедрении в материал преграды (б) с образованием сфероида и кратера

На основе решения задачи упруго-пластического деформирования системы частица-преграда рассчитывается глубина  $H_C$  и диаметр  $D_C$  кратера, образующегося в месте соударения сферической частицы с преградой:

$$H_C = \frac{D_P V_P}{2} \sqrt{\frac{2\rho_P}{3E_0}}; \quad D_C = 2\sqrt{\frac{D_P^2}{4} - \left(\frac{D_P}{2} - H_C\right)^2}, \quad (6.8)$$

где  $\rho_P$  – плотность материала частицы;  $E_0$  – динамическая твердость материала преграды. Для частицы, имеющей скорость  $V_P$ , время деформационного контакта  $\tau_C$ , в течение которого скорость в результате торможения падает до нуля, определяется приближенным выражением:

$$\tau_C = \frac{2\varepsilon D_P}{V_P}, \quad (6.9)$$

где  $\varepsilon$  – относительная продольная деформация частицы в направлении удара.

Расчет деформации частицы  $\varepsilon$  базируется на соотношении:

$$\frac{\pi}{6} D_P^3 \rho_P \frac{V_P}{2\tau_C} = \frac{\pi}{4} D_A^2 \sigma \quad (\text{при } D_A = \frac{D_P}{\sqrt{1-\varepsilon}}),$$

в котором приравнены силы, действующие в поперечном сечении частицы  $S_A = \frac{\pi D_A^2}{4}$  и вычисляемые с учетом массы и среднего ускорения частицы, а также напряжения  $\sigma$ , развивающегося на площади поперечного сечения сфероида. После преобразований можно получить расчетное выражение, в котором деформации сжатия связаны с напряжениями соотношением  $\sigma = K\varepsilon^n$ , откуда следует:

$$\frac{2\rho_P V_P^2}{3K} = \frac{\varepsilon^{n+1}}{1-\varepsilon}. \quad (6.10)$$

Решение этого уравнения позволяет оценить конечную деформацию частицы в момент ее торможения  $\tau_C$ , а также соответствующую величину силы нормального давления  $P = S_A \sigma$  на контактной поверхности площадью  $S_A$ :

$$P = S_A \sigma = \frac{\pi D_A^2}{4} \sigma.$$

Для определения интенсивности тепловыделения  $N$ , возникающего в процессе внедрения частицы в преграду согласно формуле (6.7), необходимо дополнительно рассчитать среднюю скорость  $W$  взаимного смещения поверхностей трения:

$$W = \frac{L_C}{2\tau_C} \quad (6.11)$$

при длине дуги  $L_C$  сегмента диаметром  $D_C$ , образованного кратером:

$$L_C = D_P \operatorname{arctg} \left[ \frac{\sqrt{\frac{D_P^2}{4} - \left(\frac{D_P}{2} - H_C\right)^2}}{\frac{D_P}{2} - H_C} \right],$$

откуда непосредственно следует выражение для удельной мощности источника тепла, действующего в течение времени  $\tau_C$  на всей площади контактной поверхности:

$$N = \frac{f_T \sigma S_A L_C}{2S_C \tau_C}, \quad (6.12)$$

что позволяет задать граничные условия для прогрева частицы.

Для моделирования прогрева частицы при столкновении с преградой задавали значение ряда параметров:

- плотность материала частицы  $\rho_P = 7500 \text{ кг/м}^3$ ;
- динамическая твердость материала преграды  $E_0 = (3,2 \dots 4,8) \times 10^{-9} \text{ Дж/м}^3$ ;
- параметр  $K = 440 \dots 540 \text{ МПа}$  при  $n = 0,37 \dots 0,39$ ;
- коэффициент трения  $f_T = 0,2$ .

### 6.6.3. Анализ условий формирования покрытия при холодном газодинамическом напылении

Оценка величины режимных параметров процесса торможения частицы при внедрении в преграду дает следующие значения:

- с увеличением скорости частицы в пределах от 100 до 400 м/с сокращается время ее торможения  $\tau_c$  (45...15 нс), повышается напряжение на контактной поверхности  $\sigma$  (600...1200 МПа) и относительная деформация сжатия частицы  $\varepsilon$  (0,10...0,40), возрастает относительная глубина кратера  $H_c/D_p$  (0,06...0,24);
- снижение времени торможения частицы с повышением ее скорости приводит к увеличению интенсивности сдвиговой деформации на контактной поверхности частица/преграда (350...500 м/с) и к соответственному повышению удельной мощности источника тепловыделения на ней в пределах  $(1,0...2,4) \cdot 10^{11}$  Вт/м<sup>2</sup>.

В результате интенсивного тепловыделения происходит нагревание поверхности контакта до весьма высоких температур, которые при номинальных режимных параметрах напыления способны превысить температуру плавления материала частицы (рис. 6.21). Скорость происходящего при этом нагрева составляет  $(50...100) \cdot 10^9$  К/с.

Приведенные кривые нагрева в различных точках по сечению частицы (рис. 6.21, а) показывают, что плавление не распространяется на расстояние, превышающее 0,1 мкм. До температуры 500 °С прогревается (ввиду кратковременности времени торможения частицы) тонкий поверхностный слой толщиной 0,5 мкм, после чего с прекращением действия теплового источника начинается снижение температуры по всему сечению частицы. В слоях, отстоящих от поверхности на 1...2 мкм, даже кратковременного заметного повышения температуры не наблюдается, что указывает на сугубо локальный характер наблюдаемого поверхностного оплавления частицы. Аналогичная картина усматривается на рис. 6.21, б при меньшей скорости частицы, когда наибольшая температура нагрева достигает 800 °С, а кратковременное повышение температуры внутренних слоев, отстоящих от поверхности на 0,5 мкм, не превосходит 200 °С.



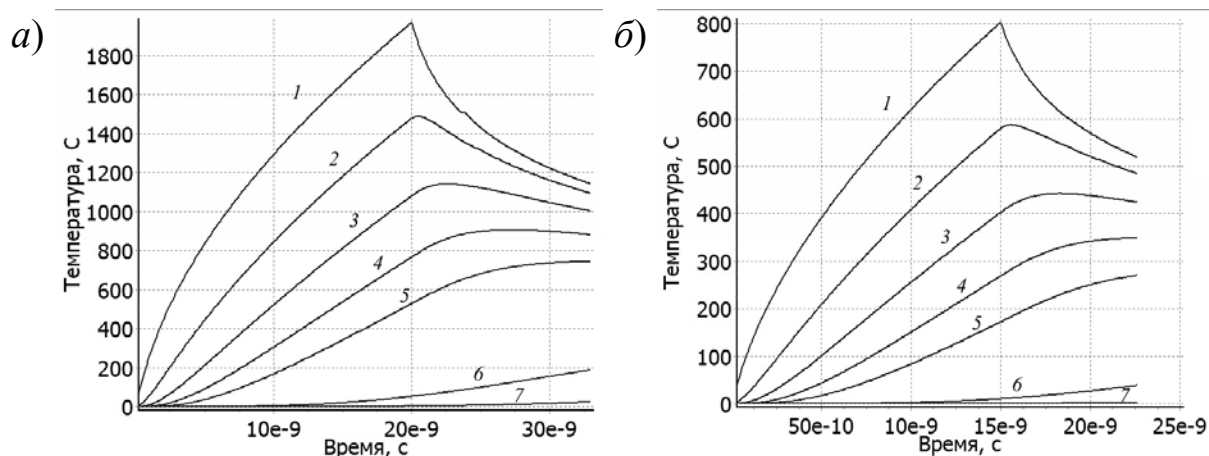


Рис. 6.21. Изменение температуры в результате внедрения в преграду и при последующем выравнивании температур по сечению сжатого сфероида

a)  $D_p = 20$  мкм;  $V_p = 300$  м/с;  $\tau_c = 20$  нс;

б)  $D_p = 20$  мкм;  $V_p = 100$  м/с;  $\tau_c = 15$  нс;

Расстояние от поверхности частицы, мкм:

1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,5; 6 – 1,0; 7 – 2,0

При увеличении размеров частицы (рис. 6.22) в результате повышения длительности процесса ее торможения, прогрев поверхностного слоя достигает значительно более высокой температуры и вызывает, соответственно, результирующее повышение температуры внутренних слоев (на расстоянии от поверхности более 2...3 мкм) до 400 °С.

Однако заметное повышение температуры отмечается только в относительно тонком слое (не превышающем 5 мкм, т.е. около  $D_p/10$ ) и носит кратковременный характер (около 100 нс).

Полученные в результате моделирования данные о характере прогрева напыляемой частицы при соударении с преградой (рис. 6.21, 6.22) свидетельствуют о том, что регистрируемый подъем температур, даже в случае оплавления поверхностного слоя, носит локальный характер, охватывает только узкую наружную зону и при соответствующем выборе режимных параметров (в первую очередь, по скорости и диаметру частицы) не может явиться причиной деградации ее аморфной структуры.

Вместе с тем важно отметить, что нагрев поверхностного слоя частицы (тем более его оплавление) способствует развитию ее адгезионных связей с материалом преграды и является основной движущей

щей силой «схватывания» на контактной границе, т.е. формирования напыляемого слоя.

При недостаточном развитии процессов сдвигового деформирования контактного слоя адгезионные силы могут быть недостаточны для образования прочного сцепления частицы с преградой, что соответствует известному эффекту «нижней критической скорости» частиц в режиме напыления.

Внутренние слои частицы, не испытывавшие в процессе торможения заметного нагрева, находятся в упругом состоянии и способны при этом накопить значительный запас энергии, которая вызывает явление отскока, вследствие чего возможно проявление эффекта «верхней критической скорости», когда сцепление покрытия с подложкой нарушается. Таким образом, учет локального характера прогрева частиц позволяет обосновать наличие «окна реализации» процесса, на существование и установление которого ориентированы работы ряда исследователей.

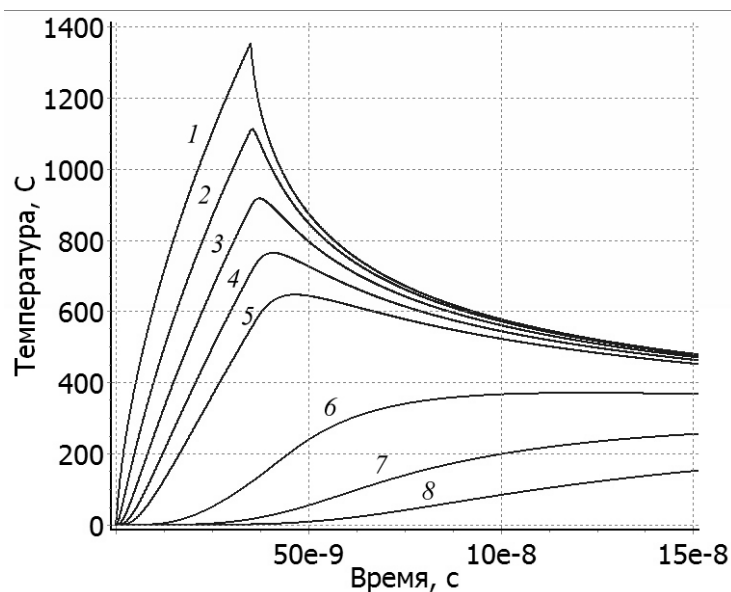


Рис. 6.22. Изменение температуры в результате внедрения в преграду и при последующем выравнивании температур по сечению сжатого сфероида  $D_P = 50$  мкм;  $V_P = 100$  м/с;  $\tau_C = 35$  нс

Расстояние от поверхности, мкм:

1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 3,0; 6 – 5; 7 – 8; 8 – 10

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Савельев К.Д.* Моделирование процессов и объектов в металлургии. Термодинамическое моделирование многокомпонентных литейных сплавов на основе железа: курс лекций / К.Д. Савельев, В.М. Голод. – СПб.: СПбГТУ, 2001. – 63 с.
2. *Голод В.М.* Моделирование и компьютерный анализ кристаллизации многокомпонентных сплавов на основе железа / В.М. Голод, К.Д. Савельев, А.С. Басин. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 372 с. – (Химия в Политехническом университете).
3. *Морачевский А.Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем / А.Г. Морачевский. – М.: Металлургия, 1987. – 240 с.
4. *Гиршович Н.Г.* Кристаллизация и свойства чугуна в отливках / Н.Г. Гиршович. – М.: Машиностроение, 1966. – 562 с.
5. *Кубашевски О.* Диаграммы состояния двойных систем на основе железа / О. Кубашевски. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.
6. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов / К. Люпис. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
7. *Мондольфо Л.Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
8. *Чугун: справочник* / Под ред. А.Д. Шермана и А.А. Жукова. – М.: Металлургия, 1991. – 576 с.
9. *Могутнов Б.М.* Термодинамика железоуглеродистых сплавов / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1972. – 328 с.
10. *Бунин К.П.* Основы металлографии чугуна / К.П. Бунин, Я.Н. Малиночка, Ю.Н. Таран. – М.: Металлургия, 1969. – 416 с.
11. *Флемингс М.К.* Процессы затвердевания / М.К. Флемингс. – М.: Мир, 1977. – 424 с.

12. *Золотаревский В.С.* Металловедение литейных алюминиевых сплавов / В.С. Золотаревский, Н.А. Белов. – М.: МИСИС, 2005. – 376 с.
13. *Голод В.М.* Теория, компьютерный анализ и технология стального литья / В.М. Голод, В.А. Денисов. – СПб.: ИПЦ СПГУТД, 2007. – 610 с.
14. *Эллиот Р.* Управление эвтектическим затвердеванием / Р. Эллиот. – М., Metallurgia, 1987. – 352 с.
15. *Курц В.* Направленная кристаллизация эвтектических материалов / В. Курц, П.Р. Зам. – М., Metallurgia, 1980. – 272 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Коэффициенты для расчета энергии Гиббса

### Железо

298,15 К < T < 1811 К

$$^{\circ}G^{\alpha,\delta} = 1225,7 + 124,134T - 23,5143T \ln T - 4,39752 \cdot 10^{-3}T^2 - 5,89269 \cdot 10^{-8}T^3 + 77358,5/T;$$

$$^{\circ}G^l = ^{\circ}G^{\alpha,\delta} + 12040,17 - 6,55843T - 3,6751551 \cdot 10^{-21}T^7;$$

$$^{\circ}G^{\gamma} = ^{\circ}G^{\alpha,\delta} - 1462,4 + 8,282T - 1,15T \ln T + 6,4 \cdot 10^{-4}T^2;$$

1811 К < T < 6000 К

$$^{\circ}G^{\delta} = -25383,581 + 299,31255T - 46T \ln T + 2,2960305 \cdot 10^{31}T^{-9};$$

$$^{\circ}G^l = -10838,83 + 291,302T - 46T \ln T;$$

$$^{\circ}G^{\gamma} = -27097,396 + 300,25256T - 46T \ln T + 2,78854 \cdot 10^{31}T^{-9};$$

### Углерод

$$^{\circ}G^g = -17369 + 170,73T - 24,3T \ln T - 4,723 \cdot 10^{-4}T^2 + 2562600/T - 2,643 \cdot 10^8 T^2 + 1,2 \cdot 10^{10} T^{-3};$$

$$^{\circ}G^l = ^{\circ}G^g + 117369 - 24,63T;$$

### Кремний

298,15 К < T < 1687 К

$$^{\circ}G^d = -8162,609 + 137,236859T - 22,8317533T \ln T - 1,912904 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,552 \cdot 10^{-9}T^3 + 176667/T;$$

$$^{\circ}G^l = ^{\circ}G^d + 50696,36 - 30,099439T + 2,0931 \cdot 10^{-21}T^7;$$

1687 К < T < 3600 К

$$^{\circ}G^d = -9457,642 + 167,281367T - 27,196T \ln T - 4,2037 \cdot 10^{30}T^{-9};$$

$$^{\circ}G^l = ^{\circ}G^d + 49828,165 - 29,559068T + 4,2037 \cdot 10^{30}T^{-9};$$

298,15 К < T < 3600 К

$$^{\circ}G^{\alpha} = ^{\circ}G^d + 47000 - 22,5T;$$

$$^{\circ}G^{\gamma} = ^{\circ}G^d + 51000 - 21,8T;$$

### Хром

$$298,15 \text{ K} < T < 2180 \text{ K}$$

$$^{\circ}G^{\alpha} = -8856,94 + 157,48T - 26,908T \ln T + 1,89435 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,47721 \cdot 10^{-6}T^3 + 139250/T;$$

$$^{\circ}G^l = ^{\circ}G^{\alpha} + 24339,955 - 11,420225T + 2,37615 \cdot 10^{-21}T^7;$$

$$2180 \text{ K} < T < 6000 \text{ K}$$

$$^{\circ}G^{\alpha} = -34869,344 + 344,18T - 50T \ln T - 2,88526 \cdot 10^{32}T^{-9};$$

$$^{\circ}G^l = ^{\circ}G^{\alpha} + 18409,36 - 8,563683T + 2,88526 \cdot 10^{32}T^{-9};$$

$$298,15 \text{ K} < T < 6000 \text{ K}$$

$$^{\circ}G^{\gamma} = ^{\circ}G^{\alpha} + 7284 + 0,163T;$$

### Никель

$$298,15 \text{ K} < T < 1728 \text{ K}$$

$$^{\circ}G^{\gamma} = -5179,159 + 117,854T - 22,096T \ln T - 4,8407 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$^{\circ}G^l = ^{\circ}G^{\gamma} + 16414,686 - 9,397T - 3,82318 \cdot 10^{-21}T^7;$$

$$1728 \text{ K} < T < 3000 \text{ K}$$

$$^{\circ}G^{\gamma} = -27840,655 + 279,135T - 43,17T \ln T + 1,12754 \cdot 10^{31}T^{-9};$$

$$^{\circ}G^l = ^{\circ}G^{\gamma} + 18290,88 - 10,537T - 1,12754 \cdot 10^{31}T^{-9};$$

$$298,15 \text{ K} < T < 3000 \text{ K}$$

$$^{\circ}G^{\alpha} = ^{\circ}G^{\gamma} + 8715,084 - 3,556T;$$

### Алюминий

$$298,15 \text{ K} < T < 700 \text{ K}$$

$$^{\circ}G^{\alpha} = -7976,151 + 137,093038T - 24,3671976T \ln T - 1,884662 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,877664 \cdot 10^{-6}T^3 + 74092/T;$$

$$700 \text{ K} < T < 933,47 \text{ K}$$

$$^{\circ}G^{\alpha} = -11276,24 + 223,048446T - 38,5844296T \ln T + 18,531982 \cdot 10^{-3}T^2 - 5,764227 \cdot 10^{-6}T^3 + 74092/T;$$

$$933,47 \text{ K} < T < 3000 \text{ K}$$

$$^{\circ}G^{\alpha} = -11278,378 + 188,684153T - 31,748192T \ln T - 1,231 \cdot 10^{28}T^{-9};$$

$$298,15 \text{ K} < T < 933,47 \text{ K}$$

$$^{\circ}G^l = ^{\circ}G^{\alpha} + 11005,029 - 11,841867T + 7,934 \cdot 10^{-20}T^7;$$

$$933,47 \text{ K} < T < 3000 \text{ K}$$

$${}^{\circ}G^l = {}^{\circ}G^{\alpha} + 10482,382 - 11,253974T + 1,231 \cdot 10^{28}T^9;$$

### Медь

$$298,15 \text{ K} < T < 1357,77 \text{ K}$$

$${}^{\circ}G^{\alpha} = -7770,458 + 130,485235T - 24,112392T \ln T - 2,65684 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,129223 \cdot 10^{-6}T^3 + 52478/T;$$

$$1357,77 \text{ K} < T < 3000 \text{ K}$$

$${}^{\circ}G^{\alpha} = -13542,026 + 183,803828T - 31,38T \ln T + 3,642 \cdot 10^{29}T^{-9};$$

$$298,15 \text{ K} < T < 1357,77 \text{ K}$$

$${}^{\circ}G^l = {}^{\circ}G^{\alpha} + 12964,736 - 9,511904T - 5,849 \cdot 10^{-21}T^7;$$

$$1357,77 \text{ K} < T < 3000 \text{ K}$$

$${}^{\circ}G^l = {}^{\circ}G^{\alpha} + 13495,481 - 9,922344T - 3,642 \cdot 10^{29}T^9;$$

### Fe-C

$${}^0J_{\text{Fe,C}}^l = -124320 + 28,5T; {}^1J_{\text{Fe,C}}^l = 19300; {}^2J_{\text{Fe,C}}^l = 49260 - 19T;$$

$$G_{\text{Fe:va}}^{\gamma} = {}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\gamma}; G_{\text{Fe:C}}^{\gamma} = {}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\gamma} + {}^{\circ}G^g + 77207 - 15,877T; {}^0J_{\text{Fe:C,va}}^{\gamma} = -34671;$$

$$T_c^{\alpha} = 1043y_{\text{Fe}}; \beta_0^{\alpha} = 2,22y_{\text{Fe}}; G_{\text{Fe:va}}^{\alpha,\delta} = {}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\alpha,\delta};$$

$$G_{\text{Fe:C}}^{\alpha,\delta} = {}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\alpha,\delta} + 3{}^{\circ}G^g + 322050 + 75,667T; {}^0J_{\text{Fe:C,va}}^{\alpha,\delta} = -190T;$$

$$G_{\text{Fe:C}}^c = -10745 + 706,04T - 120,6T \ln T.$$

### Fe-C-Si

$$G_{\text{Si:C}}^{\alpha} = {}^{\circ}G_{\text{Si}}^d + 3{}^{\circ}G^g + 369050 - 98,167T;$$

$${}^0J_{\text{Fe,Si:va}}^{\alpha} = -27809 + 11,62T; {}^1J_{\text{Fe,Si:va}}^{\alpha} = -11544; {}^2J_{\text{Fe,Si:va}}^{\alpha} = 3890;$$

$${}^{ex}G_{\text{C,Fe,Si}}^{\alpha} = y_{\text{Fe}}y_{\text{Si}}y_{\text{C}}(78866);$$

$$T_c^{\alpha} = 1043y_{\text{Fe}} + 504y_{\text{Fe}}y_{\text{Si}}(y_{\text{Fe}} - y_{\text{Si}}); \beta_0^{\alpha} = 2,22y_{\text{Fe}};$$

$$G_{\text{Si:C}}^{\gamma} = {}^{\circ}G_{\text{Si}}^d + {}^{\circ}G^g - 20510 + 38,7T;$$

$${}^0J_{\text{Fe,Si:va}}^{\gamma} = -125247,7 + 41,116T; {}^1J_{\text{Fe,Si:va}}^{\gamma} = -142707,6; {}^2J_{\text{Fe,Si:va}}^{\gamma} = 89907,3;$$

$${}^{ex}G_{\text{C,Fe,Si}}^{\gamma} = y_{\text{Fe}}y_{\text{Si}}y_{\text{C}}((143219,9 + 39,31T) + (y_{\text{Fe}} - y_{\text{Si}})(-216320,5));$$

$$\begin{aligned}
{}^0J_{\text{Si,C}}^l &= -133000 + 30,97T; \\
{}^0J_{\text{Fe,Si}}^l &= -164434,6 + 41,9773T; \quad {}^1J_{\text{Fe,Si}}^l = -21,523T; \\
{}^2J_{\text{Fe,Si}}^l &= -18821,542 + 22,07T; \quad {}^3J_{\text{Fe,Si}}^l = 9695,8; \\
{}^{ex}G_{\text{C,Fe,Si}}^l &= x_{\text{Fe}}x_{\text{Si}}x_{\text{C}}(445740x_{\text{C}} + (-6065,3 - 35,33T)x_{\text{Fe}} + (2545792 - \\
&- 1450,6T)x_{\text{Si}}).
\end{aligned}$$

### Fe-C-Cr

$$\begin{aligned}
G_{\text{Cr:C}}^\alpha &= {}^\circ G_{\text{Cr}}^\alpha + 3^\circ G^g + 416000; \\
{}^0J_{\text{Cr,Fe:va}}^\alpha &= 20500 - 9,68T; \quad {}^0J_{\text{Cr:C,va}}^\alpha = -190T; \\
J_{\text{Cr,Fe:C}}^\alpha &= -1750000 + 940T; \\
T_C^\alpha &= -311,5y_{\text{Cr}} + 1043y_{\text{Fe}} + y_{\text{Cr}}y_{\text{Fe}}(1650 + 550(y_{\text{Cr}} - y_{\text{Fe}})); \\
\beta_0^\alpha &= -0,008y_{\text{Cr}} + 2,22y_{\text{Fe}} - 0,85y_{\text{Cr}}y_{\text{Fe}}; \\
G_{\text{Cr:C}}^\gamma &= {}^\circ G_{\text{Cr}}^\alpha + {}^\circ G^g + 25000; \\
{}^0J_{\text{Cr,Fe:va}}^\gamma &= 10833 - 7,477T; \quad {}^1J_{\text{Cr,Fe:va}}^\gamma = 1410; \\
{}^0J_{\text{Cr,Fe:C}}^\gamma &= -26586 - 18T; \quad {}^0J_{\text{Cr:C,va}}^\gamma = -29686 - 18T; \\
{}^0J_{\text{C,Cr}}^l &= -90526 - 25,9116T; \quad {}^1J_{\text{C,Cr}}^l = 80000; \quad {}^2J_{\text{C,Cr}}^l = 80000; \\
{}^0J_{\text{Cr,Fe}}^l &= -14550 + 6,65T; \\
{}^{ex}G_{\text{C,Cr,Fe}}^l &= x_{\text{Fe}}x_{\text{Cr}}x_{\text{C}}(-516700x_{\text{Cr}} + 75500x_{\text{Fe}} + 47310x_{\text{C}}); \\
G_{\text{Cr:C}}^c &= 3{}^\circ G_{\text{Cr}}^\alpha + {}^\circ G^g - 39744 - 18,08T; \\
{}^0J_{\text{Cr,Fe:C}}^c &= 29260 - 16,63T.
\end{aligned}$$

### Fe-C-Ni

$$\begin{aligned}
G_{\text{Ni:C}}^\alpha &= {}^\circ G_{\text{Ni}}^\alpha + 3^\circ G^g + 400000 - 100T; \\
{}^0J_{\text{Fe,Ni:va}}^\alpha &= 956,63 - 1,28726T; \quad {}^1J_{\text{Fe,Ni:va}}^\alpha = 1789,03 - 1,92912T; \\
{}^0J_{\text{Fe,Ni:C}}^\alpha &= 956,63 - 1,28726T; \quad {}^1J_{\text{Fe,Ni:C}}^\alpha = 1789,03 - 1,92912T; \\
T_C^\alpha &= 1043y_{\text{Fe}} + 575y_{\text{Ni}}; \quad \beta_0^\alpha = 2,22y_{\text{Fe}} + 0,85y_{\text{Ni}}; \\
G_{\text{Ni:C}}^\gamma &= {}^\circ G_{\text{Ni}}^\alpha + {}^\circ G^g + 45000 + 1,88T;
\end{aligned}$$



$${}^0J_{\text{Fe:Ni:va}}^\gamma = -12054,355 + 3,27413T; {}^1J_{\text{Fe:Ni:va}}^\gamma = 11082,1315 - 4,45077T;$$

$${}^2J_{\text{Fe:Ni:va}}^\gamma = -725,805174;$$

$${}^0J_{\text{Fe:Ni:C}}^\gamma = 49074 - 7,32T; {}^1J_{\text{Fe:Ni:C}}^\gamma = -25800;$$

$$T_C^\gamma = -201y_{\text{Fe}} + 633y_{\text{Ni}} + y_{\text{Fe}}y_{\text{Ni}}y_{\text{va}}(2133 - 682(y_{\text{Fe}} - y_{\text{Ni}}));$$

$$\beta_0^\gamma = -2,1y_{\text{Fe}} + 0,52y_{\text{Ni}} + y_{\text{Fe}}y_{\text{Ni}}y_{\text{va}}(9,55 + 7,23(y_{\text{Fe}} - y_{\text{Ni}}) + 5,93(y_{\text{Fe}} - y_{\text{Ni}})^2 + 6,18(y_{\text{Fe}} - y_{\text{Ni}})^3);$$

$${}^0J_{\text{Ni:C}}^l = -110160 + 34,6T;$$

$${}^0J_{\text{Fe:Ni}}^l = -18378,86 + 6,03912T; {}^1J_{\text{Fe:Ni}}^l = 9228,1 - 3,54642T;$$

$$J_{\text{C,Fe:Ni}}^l = 122200 - 58,8T - 30000(x_{\text{Fe}} - x_{\text{Ni}});$$

$$G_{\text{Ni:C}}^c = 3G_{\text{Ni}}^\gamma + G^s + 34700 - 20T;$$

$${}^0J_{\text{Fe:Ni:C}}^c = 29400.$$

### Al-Si

$${}^0J_{\text{Al:Si}}^l = -11655,93 - 0,92934T;$$

$${}^1J_{\text{Al:Si}}^l = -2873,45 + 0,2945T;$$

$${}^2J_{\text{Al:Si}}^l = 2520;$$

$${}^0J_{\text{Al:Si:va}}^\alpha = -3423,91 - 0,09584T;$$

### Al-Cu

$${}^0J_{\text{Al:Cu}}^l = -66622 + 8,1T;$$

$${}^1J_{\text{Al:Cu}}^l = 46800 - 90,8T + 10T \ln T;$$

$${}^2J_{\text{Al:Cu}}^l = -2812;$$

$${}^0J_{\text{Al:Cu:va}}^\alpha = -53520 + 2T;$$

$${}^1J_{\text{Al:Cu:va}}^\alpha = 38590 - 2T;$$

$${}^2J_{\text{Al:Cu:va}}^\alpha = 1170;$$

Голод Валерий Михайлович  
Савельев Константин Дмитриевич

## **ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции  
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 – УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

---

Подписано в печать 00.00.2010. формат 60×84/16 Печать цифровая

Усл. печ. л. 00.00. Уч.-изд. л.00.00. Тираж Х00 экз. Заказ

---

Отпечатано с готового оригинал-макета, представленного автором  
в цифровом типографском центре Издательства Политехнического  
университета:

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

Тел. (812) 540-40-14

Тел./факс: (812) 927-57-76