

П.М. Присяжнюк

Розрахунок фазової рівноваги у системі NbC-марганцева сталь для розробки карбідосталей

*Івано-Франківський національний університет нафти і газу,
м. Івано-Франківськ, Україна, вул. Карпатська 15, 76019, pavlo1752010@mail.ru*

Карбід ніобію характеризується високою мікротвердістю, що створює передумови для його застосування як керамічної фази безвольфрамівих керметів – карбідосталей. У даній роботі проводився розрахунок фазової рівноваги у системі NbC (60 % об.) – марганцева сталь методом обчислювальної термодинаміки з використанням підграткової моделі. У результаті розрахунків було отримано політермічне січення та ізотерми рівноважної розчинності. Показано, що підвищення вмісту марганцю у системі (сталі) сприяє розчинності ніобію в аустеніті, а також марганцю та заліза у карбідній фазі. Розраховані критичні точки політермічного січення можуть бути використані для вибору режимів термообробки карбідосталей зі зв'язкою з марганцевою сталі.

Ключові слова: обчислювальна термодинаміка, марганцева сталь, карбід ніобію, карбідосталі, рівноважна розчинність.

Стаття постуила до редакції 12.03.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

Однією із важливих передумов для вибору компонентів карбідосталей є забезпечення прогнозованого фазового складу та елементного складу фаз у широкому температурно-концентраційному діапазоні. Це дозволяє раціонально проводити вибір компонентів карбідосталей, а також температурні режими їх отримання та термообробки. Для вирішення вказаних задач у матеріалознавстві в даний час широко застосовуються методи обчислювальної термодинаміки. При цьому фази у багатокомпонентних системах виражаються за допомогою моделей, які містять емпіричні параметри, що дає можливість побудови ліній

фазової рівноваги систем без проведення трудомістких термофізичних та термохімічних досліджень. Вказана методика відома під назвою CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams-розрахунок фазових діаграм) та застосовується для розрахунку термодинамічних функцій фаз системи за допомогою спеціального програмного забезпечення та баз дослідних даних [1].

I. Вибір термодинамічної моделі

Розрахунок фазової рівноваги системи NbC–марганцева сталь проводився з використанням рівняння вільної енергії фази чотирикомпонентної системи, згідно якого вона становить:

$$G_{ABCD}^f = (X_A G_A^0 + X_B G_B^0 + X_C G_C^0 + X_D G_D^0) + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_C \ln X_C + X_D \ln X_D) + G_{ABCD}^{надл} + G_{ABCD}^{маг} \quad (1)$$

де A, B, C та D – компоненти; X_A, X_B, X_C, X_D – мольні частки ат. %, $G_A^0, G_B^0, G_C^0, G_D^0$ – вільні енергії чистих компонентів Дж/моль; R – універсальна газова стала,

Дж/моль·К; T – температура; $G_{ABCD}^{надл}$ – надлишкова вільна енергія, Дж/моль; $G_{ABCD}^{маг}$ – магнітна складова вільної енергії, Дж/моль;

Для розрахунку величини $G_{ABCD}^{надл}$ системи використовувались поліноми Редліха – Кістера

запропоновані у роботі [2] **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]** :

$$G_{ABCD}^{надл} = \sum_{i=1}^{c-3} \sum_{j>i}^{c-2} \sum_{k>j}^{c-1} \sum_{h>j}^c x_i x_j x_k x_h \times \left\{ L_{ijk}^0 (x_i + d_{ijk}) + L_{ijk}^1 (x_i + d_{ijk}) + L_{ijk}^2 (x_i + d_{ijk}) + L_{ijk}^3 (x_i + d_{ijk}) \right\}, \quad (2)$$

де $d_{ijk} = (1 - x_i - x_j - x_k)$; L_{ij}^m, L_{ijk}^m – параметри ітерації.

Параметри ітерації залежно від температури виражаються функцією:

$$L_{ij}^m, L_{ijk}^m = a + b \cdot T + c \cdot \ln T + d \cdot T^2 + e \cdot T^3 + f \cdot T^{-1} + g \cdot T^7 + k \cdot T^{-9}, \quad (3)$$

де a, b, c, d, e, f, g, k – емпіричні коефіцієнти.

Тверді фази: розчини на основі металів та карбідні фази описувались як фази впровадження згідно двох-підграткової моделі Хіллєрта–Стаффонсона оптимізованої у роботі [3]. Згідно вказаної моделі кристалічна гратка твердого розчину розглядалась як така, що складається із двох підграток одна із яких заповнена атомами металів, а інша атомами вуглецю та вакансіями. Для магнітних фаз вклад в енергію Гіббса магнітного впорядкування G_{ABCD}^{mag} визначався за методикою наведеною у роботі [4]. Для розрахунку за формулами (1-3) використовувались експериментальні дані отримані на основі термохімічних та термофізичних досліджень наведені бази даних OTSFE v.0 комп'ютерної програми ThermoCalc 2, у роботах [5, 6] та на сайті Європейського наукового консорціуму термодинамічних даних (SGTE).

II. Результати та їх обговорення

Для перевірки адекватності вибраної моделі для опису реальних умов розрахована рівноважна розчинність Nb та С в аустеніті із різним вмістом марганцю порівнювалась із експериментальними даними наведеними у роботі [7] **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]** (рис. 1).

Результати порівняння розрахованих ліній рівноважної розчинності із експериментальними точками показують, що відповідно до вибраної моделі, розчинність Nb та С в марганцевому аустеніті описується з достатньо високою точністю. Це дозволяє розширити температурний та концентраційний діапазони розрахунку для умов що відповідають карбідосталлям. Для системи що відповідає карбідосталлям з вмістом 60 об. % NbС (решта марганцева сталь з вмістом С ~ 1 мас. %

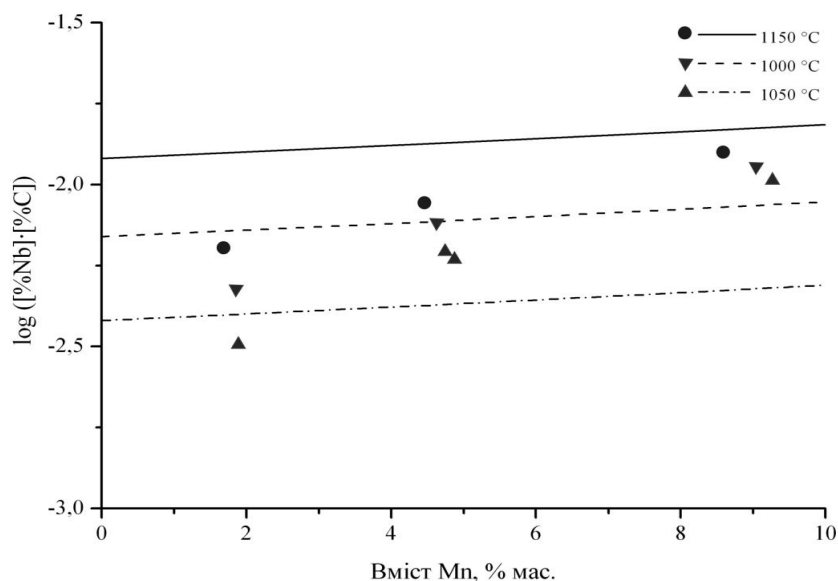
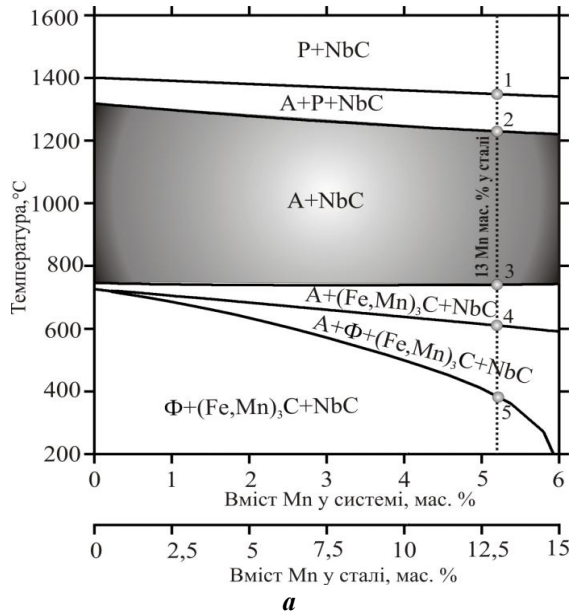


Рис. 1. Залежність розчинності NbС в аустеніті від вмісту марганцю (результати розрахунку показано лініями; (●), (▲) та (▼) дані роботи [7]).

елементний склад приймався: мас. %: Nb - 53,2; C - 7,2; Fe + Mn - 39,6. Результати розрахунків показують, що збільшення кількості Mn у системі (сталі) в двофазовій області A (аустеніт) + NbC політермічного січення (рис. 2, а) призводить до одночасного збільшення розчинності Nb в аустеніті та сумарної кількості Fe та Mn у NbC ця тенденція нелінійно посилюється при підвищенні температури (рис. 2, б). При цьому сумарна кількість Fe та Mn розчиненого в карбіді перевищує практично на порядок рівноважну кількість Nb в аустеніті.

Для експериментальної оцінки впливу марганцю



на характер розчинності NbC у сталі методом просочування пористих каркасів за методикою наведеною у роботі [8] було виготовлено дослідні карбідосталі які відрізнялись концентрацією марганцю у сталі (1 та 13 мас. %). Мікрорентгеноспектральний аналіз отриманих матеріалів по лінії, яка проходить через міжфазову границю показує, що для карбідосталі із вмістом 13 мас. % Mn у сталі ширина дифузійної зони сформованої внаслідок перерозподілу елементів (~ 2 км) практично удвічі більша ніж для карбідосталі з вмістом ~ 1 мас. % Mn. Таким чином,

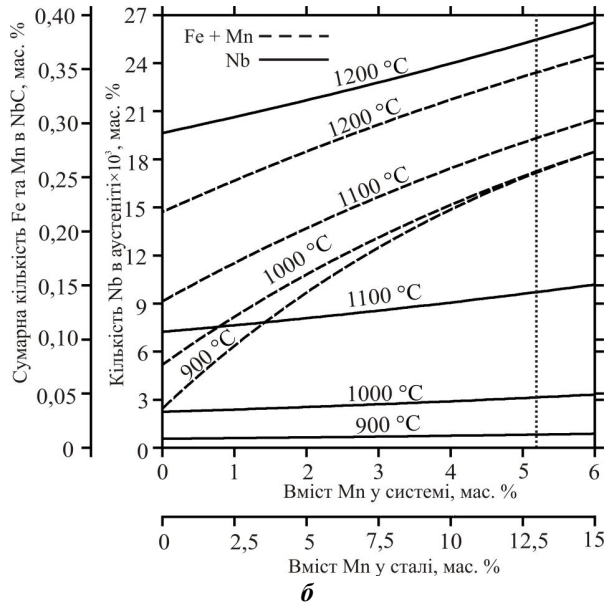


Рис. 2. Розрахунок фазової рівноваги у системі 60 мас. % NbC (решта марганцева сталь з 1 мас. % C): а – політермічне січення; б – ізотерми рівноважної кількості елементів у фазах у двофазовій області A + NbC.

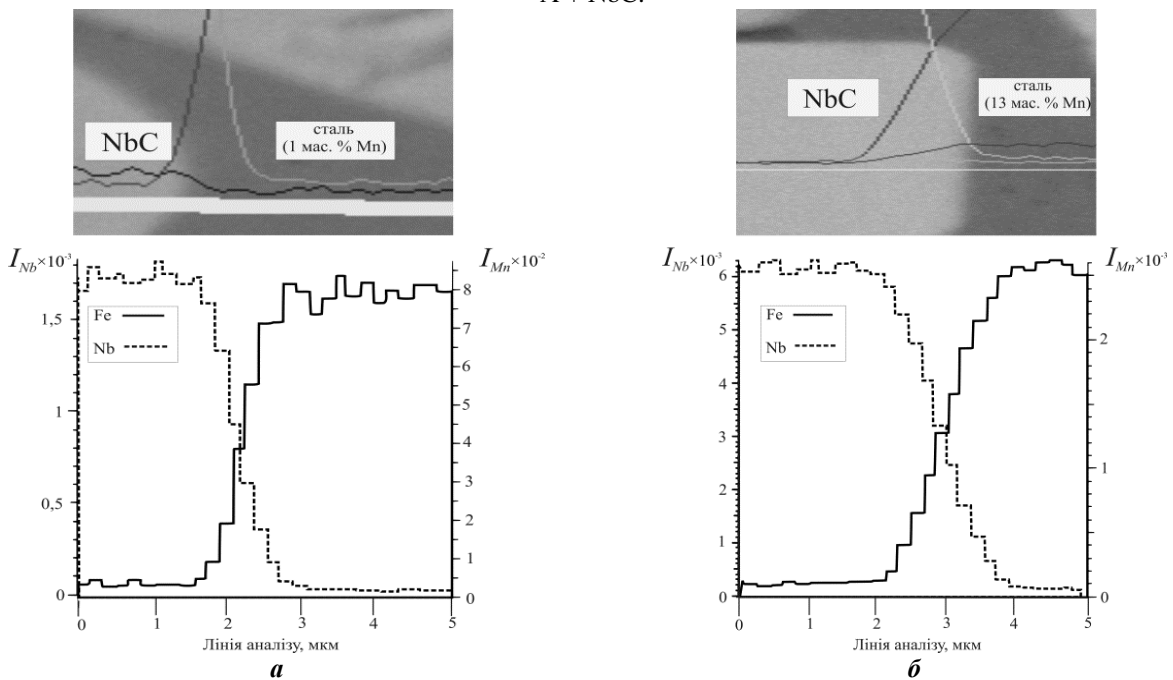


Рис. 3. Розподіл елементів на міжфазових межах вздовж лінії аналізу у карбідосталях NbC 60 об. % - (решта сталь): а – 13 % Mn; б – 1 % Mn.

підвищення вмісту марганцю у сталі інтенсифікує процеси взаємної розчинності між карбідною та металевою складовою карбідосталей, що проявляється у збільшенні ширини дифузійної зони і як наслідок сприяє посиленню міцності зв'язку між фазами.

Висновки

Методом обчислювальної термодинаміки побудовано політермічне січення системи NbC

60 об. % - марганцева сталь (решта) для діапазону концентрацій, який відповідає сталям з вмістом Mn до 15 мас. %.

Встановлено, що збільшення вмісту марганцю у сталі призводить до підвищення взаємної розчинності у двофазовій області Аустеніт+NbC.

Показано, що збільшенні вмісту Mn у сталі від 1 до 13 мас. % призводить до збільшення ширини дифузійної зони на границі карбід-сталь та відповідно посиленню зв'язку між фазами.

- [1] H. Lukas, S. G. Fries, Bo Sundman, Computational Thermodynamics: The Calphad Method, (Academic Press, New York, 2007).
- [2] O. Redlich, A. Kister, Ind. Eng. Chem. 40(2), 345(1948)
- [3] A. Dinsdale, Calphad 15, 317 (1991).
- [4] M. Hillert, J. Magnus, Calphad 2(3), 227 (1978).
- [5] W. Huang, Met. Trans. A 22(9), 1911(1991).
- [6] A.V. Khvan, Calphad 39, 62 (2012).
- [7] S. Koyama, T. Ishii, K. Narita, J. Japan Inst. Metals 35(11), 1089(1971).
- [8] Ya. A. Kryl', P. M. Prisyazhnyuk, Journal of Superhard Materials 35(5), 292(2013).

P.M. Prisyazhnyuk

Calculation of Phase Equilibrium in NbC-Manganese Steel System for Carbide Steels Development

Niobium carbide due to its high microhardness is an perspective refractory compound for using as ceramic phase in tungsten free cermets – carbide steels. In this study phase equilibrium in NbC (60 % vol.) – manganese steel system was carried out by computational thermodynamics with the use of sublattice model. The results of calculations of system equilibrium are represented as polythermal section and solubility isotherms. It is shown that increasing of manganese content in system (steel) promotes solubility of niobium in austenite and iron and manganese in carbide phase. Calculated critical points of polythermal section can be used for choosing heat treatment conditions of carbide steels with manganese steel binder.

Keywords: computational thermodynamics, manganese steel, niobium carbide, carbide-steels, equilibrium solubility.