

PACS numbers: 05.70.Ln, 64.60.Ej, 64.75.Nx, 66.30.Fq, 81.30.Bx, 81.30.Mh

Анализ процесса графитизации в железоуглеродистых сплавах на основе термодинамики необратимых процессов

С. В. Бобырь

*Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова НАН Украины,
пл. Акад. Стародубова, 1,
49050 Днепропетровск, Украина*

На основе термодинамики необратимых процессов предложен диффузионно-вакансионный механизм графитизации, не использующий повышенное давление для объяснения изменения величины силы графитизации. Рассчитаны перекрёстные коэффициенты и движущие силы в уравнении Онзагера для графитизации.

Запропоновано дифузійно-вакансійний механізм графітізації на засадах термодинаміки незворотніх процесів, що не використовує підвищений тиск для пояснення зміни сили графітізації. Розраховано перехресні коефіцієнти та діючі сили в Онзагеровому рівнянні для графітізації.

Diffusion-vacancy mechanism of graphitization is proposed on the basis of the thermodynamics of irreversible processes. The mechanism does not use the elevated pressure to explain changes of graphitization force. In the Onsager equation for graphitization, the cross coefficients and motive forces are calculated.

Ключевые слова: графитизация, железоуглеродистые сплавы, равновесие, диффузия.

(Получено 23 марта 2012 г.; окончат. вариант — 28 января 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, нелегированный цементит в железоуглеродистых сплавах при нормальном давлении является метастабильной фазой, его активность в фазах, находящихся с ним в равновесии, превышает растворимость графита — стабильной фазы [1, 2]. Поэтому при достаточно высокой температуре происходит графитизация та-

ких сплавов, т.е. фазовый переход от метастабильного равновесия к стабильному. Несмотря на кажущуюся простоту этого процесса, его теоретическое описание является сложной задачей.

Термодинамика необратимых процессов предоставляет необходимый аппарат для анализа процесса графитизации в железоуглеродистых сплавах [3–5]. В общем случае термодинамические уравнения движения имеют вид [3]:

$$J_i = \sum_{k=1}^N L_{ik} X_k \quad (i = 1, \dots, N), \quad (1)$$

где J_i — потоки; X_k — термодинамические силы; $L_{ik} = L_{ki}$ — кинетические коэффициенты Онзагера [5]; i, k — номера зарядов (субстратов переноса).

Основными движущими силами фазовых превращений в термодинамике необратимых процессов являются градиенты химических потенциалов их компонентов [3–5]. При рассмотрении прерывных систем в качестве термодинамических сил используются конечные перепады химических потенциалов ($-\Delta\mu_{\text{Fe}}$, $-\Delta\mu_{\text{C}}$) при переходе из метастабильного состояния в стабильное [4, 6]. Если в качестве зарядов процесса графитизации использовать две величины — концентрации углерода и железа, то, согласно (1), уравнения движения принимают вид:

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2, \quad (2.1)$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2, \quad (2.2)$$

где J_1 — поток углерода, характеризующий скорость процесса графитизации; J_2 — поток железа; $X_1 = (-\Delta\mu_{\text{Fe}})$, $X_2 = (-\Delta\mu_{\text{C}})$ — термодинамические силы железа и углерода. Перепад потенциала имеет знак «+» при его возрастании, а поток направлен в сторону убывания потенциала, поэтому выражения для сил содержат знак «-».

Как показано в работах [1, 7], в комплексном процессе с двумя потоками наблюдается повышение потенциала одного из зарядов, т.е. один процесс является «ведущим», а другой — «ведомым». «Ведомый» процесс сам по себе, т.е. в отрыве от «ведущего», не возможен, так как термодинамически не выгоден. В системе уравнений (2) термодинамическая сила ($-\Delta\mu_{\text{Fe}}$) отрицательна и тормозит процесс в целом, диффузия железа является процессом вынужденным, а ведущей является диффузия углерода.

Таким образом, процесс графитизации должен сопровождаться весьма интенсивным переносом твердого раствора (в основном железа), обеспечивающим возможность роста в нем фазы с малой плотностью — графита. Это условие может быть выполнено в результате усиления потока железа за счет увеличения абсолютного

значения силы ($-\Delta\mu_{Fe}$) и соответствующего ослабления потока углерода за счет уменьшения абсолютного значения силы ($-\Delta\mu_C$).

Авторы работ [1, 7] полагают, что фактором, вызывающим уменьшение перепада ($-\Delta\mu_C$) и увеличение перепада ($-\Delta\mu_{Fe}$), является давление, возникающее в аустенитной матрице под действием распирающих ее графитных включений. Однако в работе [8], рассматривая механизм графитизации чугунов при термоциклической обработке, К. П. Бунин с А. А. Барановым пришли к выводу, что абсолютная величина контактных давлений на порядок меньше необходимой для механизма дислокационного крипа под влиянием контактного давления. Так как пленки графита в порах не могут обладать сверхпрочными свойствами, то эвакуация атомов матрицы осуществляется, по-видимому, другим механизмом. Этот механизм остался не выясненным.

Теория фазовых превращений, контролируемых диффузией, успешно развивалась (см., например, работы [9–15]), однако процесс графитизации практически не рассматривался. А имеющиеся работы по механизмам образования графита в сплавах носят описательный характер и не содержат аналитических выражений, позволяющих представить кинетику процесса [16, 17].

Следовательно, до настоящего времени открытыми остаются вопросы о величине движущих сил и о значениях перекрестных коэффициентов в уравнениях Онзагера (1) для процесса графитизации.

Целью настоящей работы является анализ процесса графитизации в железоуглеродистых сплавах на основе термодинамики необратимых процессов с нахождением значений термодинамических сил, кинетических коэффициентов и величины диффузионных потоков.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим процесс графитизации бинарного сплава системы железо–углерод. В качестве зарядов будем использовать три величины — концентрации углерода, железа и вакансий. В нашей системе имеются две фазы — железо (А — аустенит) и углерод (Г — графит), в которых протекают потоки углерода, железа и вакансий (свой для каждой фазы) (рис. 1).

Согласно (1), уравнения движения принимают вид:

$$J_{Fe} = -L_{11}\Delta\mu_{Fe} - L_{12}\Delta\mu_C - L_{13}\Delta\mu_v, \quad (3.1)$$

$$J_C = -L_{21}\Delta\mu_{Fe} - L_{22}\Delta\mu_C - L_{23}\Delta\mu_v, \quad (3.2)$$

$$J_v = -L_{31}\Delta\mu_{Fe} - L_{32}\Delta\mu_C - L_{33}\Delta\mu_v, \quad (3.3)$$

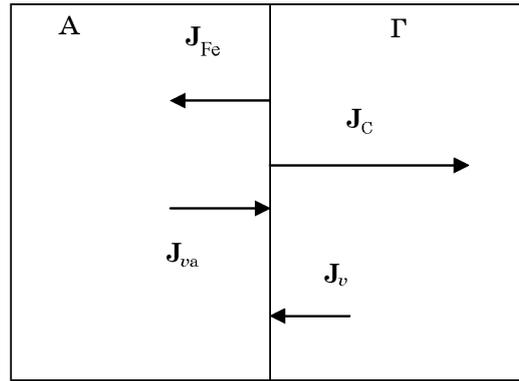


Рис. 1. Схема процесса графитизации бинарного сплава системы железо–углерод.

где J_{Fe} , J_{C} , J_{v} — потоки железа, углерода и вакансий соответственно.

Потоки в уравнениях (3) не являются независимыми: в случае отсутствия изменения объема системы (что достаточно точно выполняется вблизи равновесия), для потоков в графитном включении выполняется условие [18]:

$$J_{\text{Fe}} + J_{\text{C}} + J_{\text{v}} = 0. \quad (4)$$

Отметим, что при таком подходе железо и углерод образуют бинарную систему, а поток вакансий относится не к аустениту, а к графиту!

Условие (4) приводит к следующим связям для кинетических коэффициентов [18]:

$$L_{11} + L_{21} + L_{31} = 0, \quad (5.1)$$

$$L_{12} + L_{22} + L_{32} = 0, \quad (5.2)$$

$$L_{13} + L_{23} + L_{33} = 0. \quad (5.3)$$

С учетом соотношений (5) получаем следующие уравнения движения с тремя независимыми коэффициентами L_{11} , L_{12} и L_{22} :

$$J_{\text{Fe}} = -L_{11}\Delta\mu_{\text{Fe}}^* - L_{12}\Delta\mu_{\text{C}}^*, \quad (6.1)$$

$$J_{\text{C}} = -L_{21}\Delta\mu_{\text{Fe}}^* - L_{22}\Delta\mu_{\text{C}}^*, \quad (6.2)$$

где

$$\Delta\mu_{\text{Fe}}^* = \Delta\mu_{\text{Fe}} - \Delta\mu_{\text{v}},$$

$$\Delta\mu_{\text{C}}^* = \Delta\mu_{\text{C}} - \Delta\mu_{\text{v}}.$$

Основываясь на общих положениях термодинамики необратимых процессов, найдем величины термодинамических сил $-\Delta\mu_{\text{Fe}}^*$ и $-\Delta\mu_{\text{C}}^*$ а также значения кинетических коэффициентов L_{11} и L_{22} .

В условиях полного равновесия $\Delta\mu_{\text{Fe}} = 0$, $\Delta\mu_{\text{C}} = 0$ и $\Delta\mu_{\text{v}} = 0$. Для рассматриваемой системы в общем случае $\Delta\mu_{\text{Fe}} \neq 0$, так как диффузия железа является процессом вынужденным и направлена в сторону увеличения потенциала [7] и, следовательно, условие полного равновесия системы не достигается. Однако для линейной термодинамической системы существует также возможность динамического равновесия, при котором все потоки равны 0, но некоторые термодинамические силы в системе не равны нулю (имеются их вариации) [4].

Рассмотрим эту возможность. Из уравнений (6) следует, что вблизи равновесия, при наличии вариаций термодинамических сил, должны выполняться следующие условия:

$$J_{\text{Fe}} = 0 \Rightarrow L_{11}\delta\mu_{0\text{Fe}}^* + L_{12}\delta\mu_{0\text{C}}^* = 0, \quad (7.1)$$

$$J_{\text{C}} = 0 \Rightarrow L_{21}\delta\mu_{0\text{Fe}}^* + L_{22}\delta\mu_{0\text{C}}^* = 0, \quad (7.2)$$

где индексом $\delta\mu_0^*$ обозначены согласованные вариации термодинамических сил, обеспечивающие динамическое равновесие системы.

Из первого уравнения (7.1) устанавливаем связь между вариациями сил:

$$\delta\mu_{0\text{Fe}}^* = -(L_{12} / L_{11})\delta\mu_{0\text{C}}^*. \quad (7.3)$$

Подставляя (7.3) в уравнение (7.2), находим связь между кинетическими коэффициентами Онзагера:

$$L_{21} = L_{12} = -\sqrt{L_{11}L_{22}}, \quad (7.4)$$

а знак «-» перед корнем выбран исходя из того, что наблюдаемый поток железа по отношению к потоку углерода должен иметь отрицательный знак (см. рис. 1).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Найдем значения термодинамических сил и кинетических коэффициентов для случая бинарного сплава системы Fe-C с 1,5% C при 950°C (рис. 2).

С учетом результатов работы [7] находим:

$$-\Delta\mu_{\text{Fe}} = -RT \ln(C'_{\text{Fe}}/C_{\text{Fe}}) = -10168 \ln(0,939/0,937) = -21,8 \text{ Дж}, \quad (8.1)$$

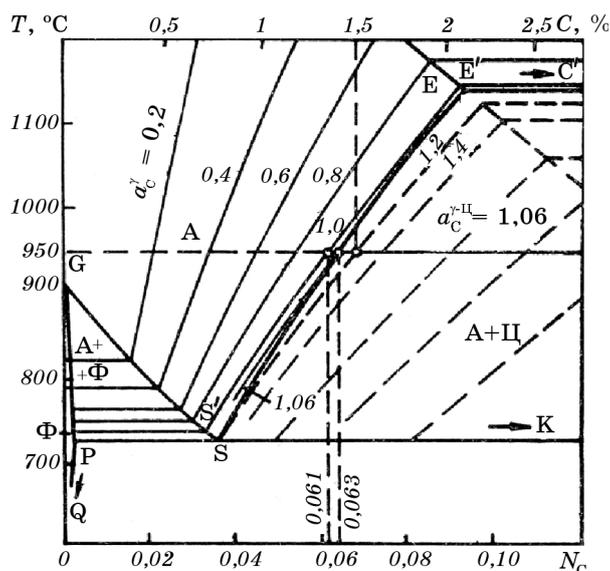


Рис. 2. Часть диаграммы состояния Fe–C с нанесенными линиями изоактивности углерода в метастабильной системе и фигуративной точкой рассматриваемого сплава [6].

где C_{Fe} — концентрация железа при метастабильном равновесии, C'_{Fe} — концентрация железа при стабильном равновесии, R — универсальная газовая постоянная, T — температура сплава.

$$-\Delta\mu_{\text{C}} = -RT \ln(a_{\text{C}}^{\Gamma}/a_{\text{C}}^{\Pi}) = -10168 \ln(1,00/1,06) = 592,4 \text{ Дж}, \quad (8.2)$$

где a_{C}^{Π} — величина термодинамической активности углерода в цементите при выборе графита в качестве стандартного состояния углерода ($a_{\text{C}}^{\Gamma} = 1,00$; см. рис. 2).

Как известно [4, 18], кинетические коэффициенты L_{ii} связаны с коэффициентами диффузии D_i соотношением:

$$L_{ii} = C_i D_i / (RT), \quad (9)$$

где C_1 — концентрация железа в сплаве (0,934); C_2 — концентрация углерода в сплаве (0,066).

Зависимости коэффициентов самодиффузии железа и диффузии углерода в аустените от температуры имеют вид [19]:

$$D_{\text{Fe}}^{\gamma} = 5,8 \exp\left[\frac{-309500}{RT}\right] \text{ см}^2 / \text{с}, \quad (10.1)$$

$$D_C^\gamma = (0,07 + 0,06C) \exp\left[\frac{-134000}{RT}\right] \text{ см}^2/\text{с}. \quad (10.2)$$

При температуре 950°C:

$$D_1 = D_{\text{Fe}}^\gamma \approx 3,84 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с},$$

$$D_2 = D_C^\gamma \approx 3,15 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Используя соотношения (9) и (7.4), находим значения кинетических коэффициентов для нашей системы: $L_{11} = 3,53 \cdot 10^{-17}$, $L_{22} = 2,04 \cdot 10^{-12}$, $L_{12} = -0,85 \cdot 10^{-14}$.

Следовательно, система уравнений (5) приобретает вид:

$$J_{\text{Fe}} = 3,53 \cdot 10^{-17} (-\Delta\mu_{\text{Fe}} + \Delta\mu_v) - 0,85 \cdot 10^{-14} (-\Delta\mu_C + \Delta\mu_v), \quad (11.1)$$

$$J_C = -0,85 \cdot 10^{-14} (-\Delta\mu_{\text{Fe}} + \Delta\mu_v) + 2,04 \cdot 10^{-12} (-\Delta\mu_C + \Delta\mu_v). \quad (11.2)$$

Из уравнений (11) следует, что поток железа, имеющий обратный знак, существенно увеличивается из-за перекрестного коэффициента L_{12} и значительной величины термодинамической силы $(-\Delta\mu_C)$. Поток углерода, имеющий положительный знак, незначительно увеличивается из-за перекрестного коэффициента L_{12} .

Как показывают непосредственные вычисления, при $\Delta\mu_v = 0$:

$$J_{\text{Fe}} = -5,03 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с},$$

$$J_C = 1,21 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}.$$

При отсутствии перекрестных связей поток самодиффузии железа имеет намного меньшее значение: $J_{\text{Fe}} = -0,76 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$.

При увеличении термодинамической силы $-\Delta\mu_v$ потоки железа и углерода уменьшаются. Из уравнений (11) находим значение $\Delta\mu_v^0$, при котором термодинамические потоки равны нулю: $-\Delta\mu_v^0 = 594,96 \text{ Дж}$.

В свою очередь, термодинамическая сила $-\Delta\mu_v^0$ равна

$$-\Delta\mu_v^0 = -RT \ln \frac{a_v^C}{a_v^{\gamma-C}} \approx -10168 \ln \frac{N_v^C}{N_v^{\gamma-C}} = 594,96 \text{ Дж}, \quad (12)$$

где $N_v^{\gamma-C}$ — концентрация вакансий на границе γ -фаза–графит; N_v^C — концентрация вакансий в графите. Откуда

$$N_v^C = 0,943 N_v^{\gamma-C}. \quad (13)$$

Следовательно, в условиях стремления системы к динамиче-

скому равновесию концентрация вакансий в графитном включении становится меньше концентрации вакансий на границе γ -фаза–графит. Это может происходить в результате подвода к границе γ -фаза–графит аустенитных вакансий. При этом возникает препятствующая графитизации термодинамическая сила ($-\Delta\mu_v^0$), а приведенная сила графитизации ($-\Delta\mu_C^*$) уменьшается до нуля и может даже принимать отрицательное значение.

Для графитизации большое практическое значение имеет стационарный термодинамический процесс [3, 4], когда в обеих фазах протекают согласованные постоянные потоки, а в системе не происходит накопления или удаления вакансий, т.е. отсутствует источник вакансий.

Из рисунка 1 следует, что стационарный процесс графитизации определяется условием:

$$J_v + J_{va} = 0, \quad (14)$$

где J_{va} — поток вакансий в аустените.

Для потоков в железе (аустените) достаточно точно выполняется условие (углерод является примесью внедрения):

$$J_{Fe} + J_{va} = 0. \quad (15)$$

Тогда из равенств (4), (14) и (15) находим, что стационарный процесс характеризуется следующим соотношением между потоками:

$$2J_{Fe}^* + J_C^* = 0, \quad (16)$$

где J_{Fe}^* и J_C^* — потоки железа и углерода для стационарного процесса графитизации.

Из уравнений (11), с учетом соотношения (16), можно найти как приведенную силу графитизации стационарного процесса, так и согласованные потоки углерода и железа:

$$-\Delta\mu_v^0 \approx 587,3 \text{ Дж},$$

$$-\Delta\mu_C^* \approx 4,66 \text{ Дж},$$

$$J_C^* = 13,2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с},$$

$$J_{Fe}^* = -6,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Отметим, что стационарный процесс графитизации характеризуется отсутствием источника вакансий и согласованностью потоков углерода и железа в течение определенного времени. Поток железа

в этом процессе на два порядка больше, чем при самодиффузии железа.

Таким образом, предложен диффузионно-вакансионный механизм графитизации, не использующий повышенные давления для объяснения изменения величины термодинамической силы графитизации. Анализ процесса графитизации на основе термодинамики необратимых процессов позволил найти значения термодинамических сил и кинетических коэффициентов для случая графитизации бинарного сплава системы Fe–C и значения термодинамических потоков углерода и железа для стационарного процесса графитизации.

Применение методов термодинамики необратимых процессов может быть полезным и при анализе других фазовых превращений в металлах и сплавах, контролируемых диффузией.

4. ВЫВОДЫ

1. Выявлена возможность динамического равновесия в термодинамической системе, описывающей процесс графитизации железоуглеродистого сплава, при котором термодинамическая сила железа не равна нулю, но изменения зарядов (потоки) отсутствуют.
2. Рассчитаны значения термодинамических сил и кинетических коэффициентов для случая графитизации бинарного сплава системы Fe–C с 1,5% C при 950°C.
3. Установлено, что при стремлении системы к динамическому равновесию концентрация вакансий на границе γ -фаза графит становится больше концентрации вакансий в графите. При этом приведенная сила графитизации ($-\Delta\mu_c^*$) уменьшается до нуля и может принимать отрицательное значение, препятствуя графитизации.
4. Найдены значения термодинамических потоков углерода и железа для стационарного процесса графитизации.
5. Предложен диффузионно-вакансионный механизм графитизации, не использующий повышенные давления для объяснения изменения величины термодинамической силы графитизации.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Криштал, А. А. Жуков, Р. Л. Снежной, Э. Г. Титенский, *Термодинамика, физическая кинетика структурообразования и свойства чугуна и стали* (Москва: Металлургия: 1971), вып. 4.
2. Г. И. Сильман, *МиТОМ*, № 5: 23 (1975).
3. И. Пригожин, *Введение в термодинамику необратимых процессов* (Москва: Иностран. лит.: 1960).
4. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Москва: Мир: 1964).

5. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**: 405 (1931).
6. А. И. Вейник, *Термодинамика* (Минск: Высшая школа: 1968).
7. А. А. Жуков, Р. Л. Снежной, *Диффузионные процессы в металлах* (Киев: Наукова думка: 1966).
8. А. А. Баранов, К. П. Бунин, *Диффузионные процессы в металлах* (Киев: Наукова думка: 1966).
9. Б. Я. Любов, *Кинетическая теория фазовых превращений* (Москва: Металлургия: 1969).
10. Я. Е. Гегузин, *Диффузионная зона* (Москва: Наука: 1979).
11. П. И. Мельник, *Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах* (Москва: Металлургия: 1993).
12. В. И. Большаков, С. В. Бобырь, *МиТОМ*, № 8 (2004).
13. V. Vovk, G. Schmitz, and R. Kirchheim, *Phys. Rev.*, **69**: 104102 (2004).
14. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyu, and A. S. Shirinyan, *Diffusion Controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin Films and Nanosystems* (Berlin: Willey-VC: 2010).
15. Н. В. Сторожук, А. М. Гусак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 8: 34 (2012).
16. А. А. Баранов, Д. А. Баранов, *Металл и литье Украины*, № 9–10 (2003).
17. Ю. М. Таран, А. В. Чернопол, Т. К. Пилипенко, Н. С. Солтис, *ММ*, № 2 (2003).
18. Б. С. Бокштейн, *Диффузия в металлах* (Москва: Металлургия: 1978).
19. М. А. Криштал, *Механизм диффузии в железных сплавах* (Москва: Металлургия: 1972).