

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО – ХРОМ – НИКЕЛЬ – АЗОТ

Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов, Е.А. Трофимов

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE IRON – CHROMIUM – NICKEL – NITROGEN SYSTEM

B.I. Leonovich, Yu.S. Kuznetsov, E.A. Trofimov

С использованием подрешеточной модели проведен термодинамический анализ четырехкомпонентной системы железо–хром–никель–азот. Результаты расчета представлены в виде изотермических сечений и фазовых диаграмм. Рассчитаны и построены политермические разрезы с постоянным значением концентрации хрома и никеля в сплавах.

Ключевые слова: подрешеточная модель, фазовая диаграмма, система железо–хром–никель–азот.

The thermodynamic analysis of the iron–chromium–nickel–nitrogen system was carried out with the use of sublattice model. Results of calculation of phase equilibria are presented as isothermal sections and phase diagrams. Polythermal sections at constant chromium and nickel concentration in the alloy are calculated and plotted.

Keywords: sublattice model, phase diagrams, iron–chromium–nickel–nitrogen system.

Система железо–хром–никель является основой многих сталей и сплавов [1]. Некоторые из них в процессе изготовления подвергаются азотированию. Поэтому аналитический расчет пределов устойчивости фаз, образующихся в процессе азотирования металлических сплавов при различных температурах, представляет значительный практический интерес.

Для осуществления анализа фазового равновесия четырехкомпонентной системы необходимо иметь информацию о термодинамических харак-

теристиках более простых трехкомпонентных систем. Значения термодинамических параметров, методика и результаты расчета изотермических сечений диаграмм состояния и их политермических разрезов при заданном содержании одного из компонентов для систем Fe–Cr–N, Ni–Cr–N, Fe–Ni–N и Fe–Cr–Ni представлены в работах [2–8].

На рис. 1 приведены рассчитанные ранее [8–10] изотермические разрезы систем Fe–Cr–N (а) и Ni–Cr–N (б) при общем содержании хрома 13 мас. %. В этих системах в зависимости от условий могут об-

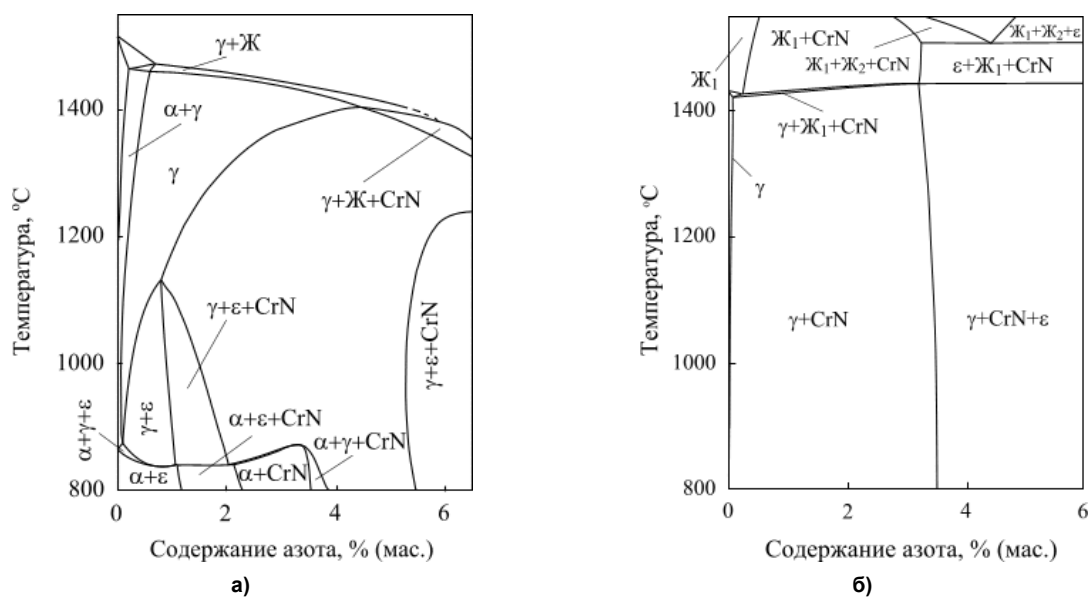


Рис. 1. Диаграммы фазового равновесия для систем Fe–Cr–N (а) и Ni–Cr–N (б) при общем содержании хрома 13 мас. %

разовываться следующие твёрдые фазы: феррит (α), аустенит (γ), ε – фаза на основе Me_2N и нитрид хрома. Представленные графические зависимости демонстрируют последовательность образования этих фаз при повышении содержания азота при различных температурах.

В процессе анализа четырехкомпонентной системы Fe–Cr–Ni–N при выражении энергии Гиббса образующихся твердых фаз использована подрешеточная модель, согласно которой металлические элементы образуют одну структурную упаковку (первая подрешетка), а пустоты этой подрешетки и элемент внедрения – вторую подрешетку. Такие фазы можно представить общей формулой $(Cr, Fe, Ni)_a(N, V)_c$, где значения a и c определяются числом мест (в молях) в подрешетках. При этом концентрации элементов (включая вакансии V) в каждой подрешетке u можно связать с обычной молярной долей железа, никеля, хрома (x_i) и азота (x_N) и эта связь выражается следующим образом:

$$y_i = \frac{x_i}{1 - x_N}, \quad y_{Fe} + y_{Ni} + y_{Cr} = 1;$$

$$y_N = \frac{a}{c} \cdot \frac{x_N}{1 - x_N}, \quad y_N + y_V = 1.$$

Образование такого раствора можно представить смешением гипотетических бинарных соединений MeN и MeV , тогда молярная энергия Гиббса такой «пятикомпонентной» фазы может быть задана уравнением

$$G_m = y_{Cr}y_N G_{Cr:N}^0 + y_{Fe}y_N G_{Fe:N}^0 + y_{Ni}y_N G_{Ni:N}^0 + y_{Cr}y_V G_{Cr:V}^0 + y_{Fe}y_V G_{Fe:V}^0 + y_{Ni}y_V G_{Ni:V}^0 + RT \left[a(y_{Cr} \ln y_{Cr} + y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Ni} \ln y_{Ni}) \right] +$$

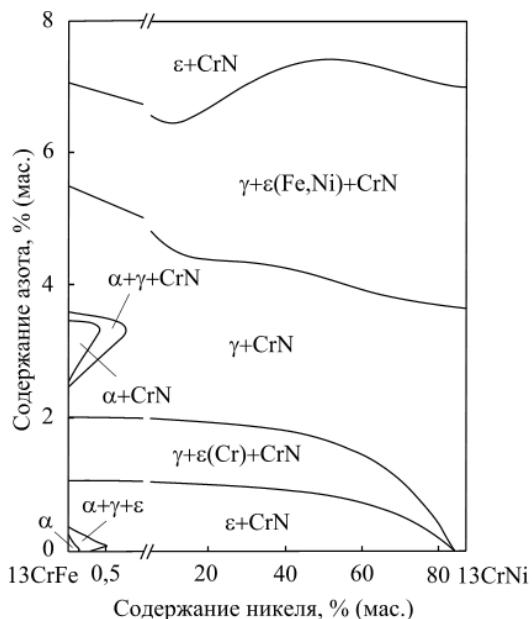


Рис. 2. Изотермическое сечение системы Fe–Cr(13 мас. %)-Ni–N для температуры 850 °C

$$+ RT \left[c(y_N \ln y_N + y_V \ln y_V) \right] + G_m^{изб} + G_m^{мар}. \quad (1)$$

Здесь

$$G_m^{изб} = y_{Cr}y_{Fe} (y_N L_{Fe,Cr:N} + y_V L_{Cr,Fe:V}) + y_{Cr}y_{Ni} (y_N L_{Cr,Ni:N} + y_V L_{Cr,Ni:V}) + y_{Fe}y_{Ni} (y_N L_{Fe,Ni:N} + y_V L_{Fe,Ni:V}) + y_N y_V (y_{Cr} L_{Cr,Fe:N} + y_{Fe} L_{Cr,Ni:N} + y_{Ni} L_{Fe,Ni:N}) + y_{Cr}y_{Fe}y_{Ni}y_V L_{Fe,Cr,Ni:V} + y_{Cr}y_{Fe}y_N y_V L_{Fe,Cr,N:V} + y_{Cr}y_{Ni}y_N y_V L_{Cr,Ni,N:V} + y_{Fe}y_{Ni}y_N y_V L_{Fe,Ni,N:V}, \quad (2)$$

где L – энергии взаимодействия соседних частиц, находящихся в разных подрешетках. В подстрочном индексе двоеточие разделяет подрешетки, а запятая – компоненты подрешетки.

Магнитная составляющая энергии Гиббса металлических сплавов рассчитывается по формуле

$$G_m^{мар} = RT \ln(\beta + 1) f(\tau), \quad (3)$$

где $\tau = T/T_C$ (T_C – температура Кюри) и β (магнетон Бора) являются параметрами модели и зависят от концентрации компонентов сплава:

$$T_C^{ОЦК} = -310y_{Cr} + 1043y_{Fe} + 575y_{Ni} + y_{Cr}y_{Fe} [1650 + 550(y_{Cr} - y_{Fe})] + y_{Cr}y_{Ni} [2373 + 617(y_{Cr} - y_{Ni})]; \quad (4)$$

$$\beta^{ОЦК} = -0,008y_{Cr} + 2,22y_{Fe} + 0,85y_{Ni} - 0,85y_{Cr}y_{Fe} + 4,0y_{Cr}y_{Ni}. \quad (5)$$

Для $\tau < 1$:

$$f(\tau) = 1 - \frac{79\tau^{-1} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right)}{A}. \quad (6)$$

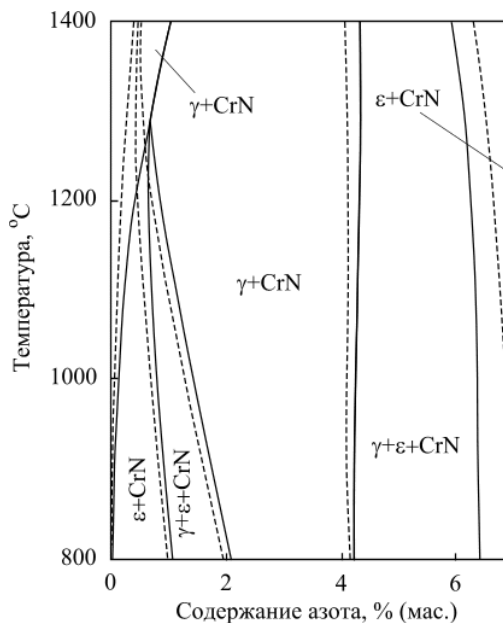


Рис. 3. Диаграмма фазового равновесия системы Fe–Cr(13 мас. %)-Ni–N для содержаний никеля 20 % (сплошная линия) и 40 % (штриховая линия)

Для $\tau > 1$:

$$f(\tau) = - \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) / A, \quad (7)$$

где $A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right)$ и $p^{\text{ОПК}} = 0,4$.

С использованием приведенных соотношений была разработана модель, позволяющая оценить влияние никеля на характер фазовых равновесий, реализующихся в исследуемой системе.

Как показывает диаграмма (рис. 2), даже небольшие добавки никеля (менее 1 % по массе) приводят к дестабилизации феррита и повышению устойчивости аустенитной фазы.

Относительно низкие содержания азота в системе приводят к образованию фазы с гексагональной плотной упаковкой – твердого раствора (ϵ) на основе $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}$.

Рост содержания никеля в системе, согласно проведенным расчётам, дестабилизирует эту фазу (рис. 3).

При высоких содержаниях азота в системе ϵ -фаза формируется на основе полунитрида $(\text{Fe,Ni})_2\text{N}$. Твёрдый раствор этого типа при всех возможных концентрациях никеля и в исследованном интервале температур характеризуется неограниченной растворимостью компонентов.

Выводы

Опираясь на ранее проведенные исследования по моделированию трёхкомпонентных систем, под решеточную модель и литературные термодинамические данные, разработана термодинамическая модель системы Fe–Cr–Ni–N. Проведен термодинамический анализ и изучены фазовые равновесия в этой системе. Исследовано влияние никеля на изменение фазовых равновесий в сравнении с таковыми для тройной системы Fe–Cr–N. Результаты проведенных расчетов представлены в виде сечений диаграммы состояния изученной системы.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11-08-12046-офи-м-2011.

Литература

1. Леонович, Б.И. Термодинамический анализ системы железо-хром-никель / Б.И. Леонович, Б.В. Ощепков, Е.А. Трофимов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2011. – Вып. 16. – № 14. – С. 4–7.

2. Frisk, K. A Thermodynamic Evaluation of the Cr–Fe–N System / K. Frisk // Metallurgical Transactions A. – 1990. – Vol. 21A, № 9. – P. 2477–2488.

3. Hertzman, S. A Thermodynamic Analysis of the Cr–Fe–N System / S. Hertzman, M. Jarl // Metallurgical Transactions A. – 1987. – Vol. 18A, № 10. – P. 1745–1752.

4. Frisk, K. A Thermodynamic Evaluation of the Cr–Fe–Ni–N System / K. Frisk // Z. Metallkunde. – 1991. – Bd. 82, H. 2. – S. 109–117.

5. Raghavan, V. The Cr–Fe–Ni System (Chromium-Iron-Nitrogen-Nickel) / V. Raghavan // J. of Phase Equilibria. – 1997. – Vol. 18, № 2. – P. 158–172.

6. Frisk, K. A Thermodynamic Evaluation of the Fe–Ni–N System / K. Frisk // Z. Metallkunde. – 1991. – Bd. 82, H. 1. – S. 59–66.

7. Hillert, M. A Reassessment of the Cr–Fe–Ni System / M. Hillert, C. Qiu. – 1990. – Vol. 21A, № 6. – P. 1673–1680.

8. Tschiptschin, A.P. Predicting Microstructure Development During High Temperature Nitriding of Martensitic Stainless Steels Using Thermodynamic Modeling / A.P. Tschiptschin // Materials Research. – 2002. – Vol. 5, № 3. – P. 257–262.

9. Леонович, Б.И. Термодинамический анализ системы хром – никель – азот / Б.И. Леонович, К.С. Гусинская // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2010. – Вып. 14. – № 13. – С. 14–18.

10. Леонович, Б.И. Термодинамический анализ системы железо – хром – азот / Б.И. Леонович, Б.В. Ощепков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2009. – Вып. 12. – № 14. – С. 21–26.

Поступила в редакцию 20 февраля 2012 г.