



МЕТОД РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Толеуова

Д.У. Смагулов, А.Р.

Республика Казахстан
Казахский национальный технический университет
им. К.И. Сатпаева

1. Расчет фазовых превращений в металлах и сплавах

В работе предложены аналитические выражения для расчета критических температур, тепловых эффектов фазовых превращений и структурных параметров сосуществующих фаз.

$$\varepsilon_1 = \frac{I_1}{K} \quad \text{где: } I_1 \text{ – первый ионизационный потенциал;} \\ K \text{ – координационное число атомов.}$$

$$K = \frac{1}{n \cdot m} \quad m = 0.041666 \\ n \text{ – целое положительное число}$$

При $n=1,2,3,\dots,24$ координационное число принимает значения $K = 24,12,8,6,4,3,2,1$.

Энергия одной связи для решетки с координационным числом K кратна кванту энергии mI_1 :

$$\varepsilon_1 = n_1 \cdot mI_1$$

При фазовых превращениях энергия связи электрона изменяется дискретно. При этом скачкообразно изменяется координационное число и объем металла, выделяется или поглощается тепловая энергия.

Тепловые эффекты фазовых превращений:

$$\Delta H_{\text{исп}} = \beta (24 - n_{\text{исп}}^{\text{ж}}) \cdot mI_1 \quad \text{– Теплота испарения}$$

$$\Delta q_{\text{пл}} = \beta (n_m^{\text{жк}} - n_{\text{ТВ1}}) \cdot mI_1 \quad \text{– плавления}$$

$$\Delta q_{\text{пп}} = \beta (n_{\text{ТВ1}} - n_{\text{ТВ2}}) \cdot mI_1 \quad \text{– Полиморфного превращения}$$

Энергия образования кристаллического вещества равна :

$$\Delta Q_{обр} = \beta(24-1)mI_1 \approx \beta \cdot I_1$$

Уравнения (3,4) позволяют рассчитать также координационные числа атомов в жидких и твердых фазах, образующиеся при нагреве или охлаждении металла, а также их изменения при фазовых переходах.

При температурах фазовых переходов, когда устанавливается критическое расстояние между соседними ионами, должно выполняться следующее условие :

$$\frac{3KT_{PP} + \Delta q_{\Sigma}}{n_1 \cdot mI_1} = \frac{3KT_{PP} + \Delta q_{\Sigma} + \Delta q_{PP}}{n_2 \cdot mI_1}$$

Расчет температур фазовых переходов в чистых металлах :

$$3KT_{исп} = \frac{12}{12 - n_{ж}} \cdot \Delta H_{исп} - \Delta Q_{обр}$$

$$3KT_{пл} = \frac{n_m}{n_m - n_{T1}} \cdot \Delta q_{пл} - \Delta Q_{обр} + \Delta H_{исп}$$

$$3KT_{nn} = \frac{n_2}{n_1 - n_2} \cdot \Delta q_{П1} + \Delta Q_{обр} + \Delta H_{исп} + \Delta q_{пл}$$

где: $T_{исп}, T_{пл}, T_{nn}$ - температуры испарения, плавления и полиморфного превращения.

• Выражения (1-6) применимы и для расчета фазовых превращений в сплавах. В этом случае энергии связи атомов и тепловые эффекты превращений будут зависимыми, кроме температуры, также и от состава фаз.

• Если известны температурные и концентрационные зависимости тепловых эффектов фазовых переходов в сплавах, тогда можно определить коэффициенты распределения компонентов между равновесными фазами. В этом случае появляется возможность по ранее предложенной авторами методике [4] с помощью ЭВМ рассчитать любые фазовые превращения в многокомпонентных сплавах и расчетным путем построить их фазовые диаграммы.

• В работе расчетным путем определены параметры β , n_j , n_t , тепловые эффекты $\Delta H_{исп}$, $\Delta q_{пл}$, $\Delta q_{пт}$ и энергии образования ряда элементов периодической системы, для которых в литературе имеются надежные экспериментальные данные о теплотах образования и фазовых переходов. Кроме того, расчетным путем определялись температуры $T_{исп}$ и $T_{пл}$, а также структурные характеристики жидких и твердых фаз, образующихся при охлаждении или нагреве ряда металлов (Таблица 1).

• Примеры политемических разрезов диаграмм состояния многокомпонентных систем, построенные расчетным путем и экспериментально, приведены в работах [5, 6].

Ме тал л	β	n	n_j	$\Delta q_{пл}$		$\Delta H_{исп}$		$\Delta Q_{обр}$		$ЗКТ_M$		$ЗКТ_{исп}$	
	Расчет			Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.
Li	0,3322	3	3,4	0,03	0,03	1,54	1,54	1,57	1,64	0,12	0,119	0,42	0,426
Na	0,2352	3	3,36	0,022	0,027	1,03	0,223	1,1	1,12	0,30	0,33	0,09	0,107
K	0,2178	3	3,6	0,024	0,025	0,803	0,80	0,826 9	0,84	-	-	-	-
Rb	0,2025	3	3,65	0,023	0,023	0,717	0,72	0,74	0,72	-	-	-	-
Cs	0,2073	3	3,69	0,023	0,023	0,683	0,68	0,706	0,703	-	-	-	-
Си	0,4641	2	2,90	0,135	0,129	3,15	3,38	3,5	3,466	0,36	0,29	0,74	0,73
Fe	0,5310	3	3,83	0,149	0,149	3,53	3,53	4,32	4,2	0,17	0,18	0,846	0,25
W	1,189	3	3,92	0,365	0,365	7,94	7,94	8,82	8,87	0,96	1,12	-1,60	2,29

2. Расчет фазовых равновесий в трехкомпонентных металлических системах

Существующие методы термодинамического расчета фазовых равновесий и построения диаграмм состояния не позволяют количественно описать процесс формирования фазового состава и структуры конкретных сплавов заданного состава.

В работе получены аналитические зависимости между составами исходных сплавов, составами и относительными количествами равновесных фаз и коэффициентами распределения компонентов, позволяющие рассчитать составы и относительные количества фаз в зависимости от температуры и состава исходного сплава (число компонентов сплава $n = 2, 3, \dots, N$).

Условием равновесия является равенство химических потенциалов компонентов в жидкой и твердой фазах при заданной температуре.

$$\sum_{i=1}^3 K_{i(T)} \cdot X_{i0} = 1 \quad \sum_{i=1}^3 \frac{X_{i0}}{K_{i(T)}} = 1$$

- Состав жидкой фазы X_n ($n=A, B, C$ индексы компонентов) рассчитывается:

$$X_A^{\text{ж}} = \frac{X_{AO}}{\alpha_{(T)}(K_{A(T)} - 1) + 1}, \quad X_B^{\text{ж}} = \frac{X_{BO}}{\alpha_{(T)}(K_{B(T)} - 1) + 1}, \quad X_C^{\text{ж}} = \frac{X_{CO}}{\alpha_{(T)}(K_{C(T)} - 1) + 1}$$

- Состав твердой фазы, находящейся в равновесии с жидкой при заданной температуре, определяется, как:

$$X_A^{\alpha} = K_{A(T)} \cdot X_A^{\text{ж}} \quad X_B^{\alpha} = K_{B(T)} \cdot X_B^{\text{ж}} \quad X_C^{\alpha} = K_{C(T)} \cdot X_C^{\text{ж}}$$

где: $X_A^{\alpha(\text{ж})}, X_B^{\alpha(\text{ж})}, X_C^{\alpha(\text{ж})}$ - грамм-атомные доли компонентов А, В и С в твердой (α) и жидкой (Ж) фазах,

X_{AO}, X_{BO}, X_{CO} - грамм-атомные доли компонентов А, В и С в исходном сплаве.

- Относительные количества твердой и жидкой $(1 - \alpha_T)$ фаз можно определить из уравнения:

$$a_1 \cdot \alpha_T^2 + a_2 \cdot \alpha_T + a_3 = 0 \quad \text{где: } a_1 = (K_{A(T)} - 1)(K_{B(T)} - 1)(K_{C(T)} - 1);$$

$$a_2 = (K_{A(T)} - 1)(K_{B(T)} - 1)(X_{CO} - 1) + (K_{A(T)} - 1)(K_{C(T)} - 1)(X_{BO} - 1) + (K_{B(T)} - 1)(K_{C(T)} - 1)(X_{AO} - 1);$$

$$a_3 = X_{AO} \cdot (K_{A(T)} - 1) + X_{BO} \cdot (K_{B(T)} - 1) + X_{CO} \cdot (K_{C(T)} - 1)$$

3. Расчет процесса кристаллизации многокомпонентных твердых растворов, где число компонентов $n > 3$

Для многокомпонентных систем в случае двухфазных равновесий α -ж зависимости между составами исходного сплава жидкой (X_{i0}), жидкой (X_i^j) и твердой (X_i^α) фазами, а также коэффициентами распределения компонентов также имеют вид:

$$X_i^j = \frac{X_{i0}}{\alpha_T (K_{i(T)} - 1) + 1}; \quad X_i^\alpha = K_{i(T)} \cdot X_i^j,$$

где: i – индекс компонента сплава
($i=1 \div n$):

α_T – относительное количество твердой фазы при заданной температуре T_0K .

Для определения относительной доли твердой фазы α_T :

$$a_1 \cdot \alpha_T^{n-1} + a_2 \cdot \alpha_T^{n-2} + \dots + a_n = 0,$$

Определяя концентрационные и температурные зависимости коэффициентов распределения многокомпонентных сплавов независимыми способами, из уравнений () можно найти долю равновесных твердой (α_T) и жидкой ($1-\alpha_T$) фаз при любой температуре, рассчитать их составы и определить положения конод.

Температуры ликвидуса и солидуса многокомпонентных сплавов также могут быть определены из условий:

$$\sum_{i=1}^n K_{i(T)} \cdot X_{i0} = 1 \quad \sum_{i=1}^n \frac{X_{i0}}{K_i(T)} = 1$$

4 Расчет неравновесной кристаллизации твердых растворов

При разработке метода расчета весь процесс неравновесной кристаллизации сплава рассматривается как сумма начальных моментов кристаллизации набора сплавов, составы которых соответствуют составу жидкой фазы, остающейся после каждой стадии кристаллизации. Согласно теории Бартон, Прим и Слехтора на границе кристалл - жидкий раствор имеет место равновесие между жидкой и твердой фазами. Тогда первые кристаллы твердой фазы на любой стадии процесса кристаллизации будут иметь составы, соответствующие равновесной диаграмме состояния. В этом случае для любой стадии процесса неравновесной кристаллизации можно использовать уравнения, полученные для случая равновесной кристаллизации сплавов. При этом необходимо только знание зависимостей равновесных коэффициентов распределения компонентов сплава от температуры.

Тогда, из условий $\sum K_{(T_n)} \cdot X_{ij} = 1$ Находим температуру ликвидуса T_l .

Состав первых кристаллов твердого раствора: $X_{i\alpha} = K_i(T_l) \cdot X_i$.

За время τ_1 температура сплава понижается до $T_1 = T_l - \Delta \tau_1$, где Δ - скорость охлаждения сплава. При этом коэффициенты при температуре распределения компонентов изменяются от $K_i(T_l)$ до $K_i(T_1)$, и закристаллизуется определенная доля твердой фазы α_1 . Состав кристаллов твердого раствора $X_{i\alpha}(T_1)$ и оставшейся жидкой $X_{i\beta}(T_1)$ при температуре T_1 OK:

$$X_{i\beta}^{\text{ж}}(T_1) = \frac{X_{i0}}{\alpha_{T_1}(K_i(T_1) + 1) + 1} \quad X_{i\alpha}^{\alpha}(T_1) = K_i(T_1) \cdot X_{i\beta}^{\text{ж}}(T_1)$$

При изменении температуры на $\Delta T = \theta \cdot \tau_2$, $T_2 = T_1 - \Delta T = T_1 - \theta \cdot \tau_2$.

Составы равновесных фаз к концу второй стадии процесса кристаллизации: $X_{2i}^{\text{ж}}(T_2) = \frac{X_{i\beta}^{\text{ж}}(T_1)}{\alpha_2(K_i(T_2) - 1) + 1} \quad X_{i\alpha}^{\alpha}(T_2) = K_i(T_2) \cdot X_{i\beta}^{\text{ж}}(T_2)$

Приведенные здесь вычисления повторяются до тех пор, пока не закончится кристаллизация сплава.

В момент окончания процесса кристаллизации количество твердой фазы M_α должно равняться

исходному количеству сплава M_0 , а ее доля; $\alpha = \frac{M_\alpha}{M_0} = 1$

Для расчета общего количества твердой фазы m_{-an} и ее относительной доли S_n после n -й стадий процесса кристаллизации:

$$m_{-an} = m_{-a1} + m_{-a2} + \dots + m_{-an} ,$$

$$S_n = a_1 + (1 - a_1)a_2 + (1 - a_1)(1 - a_2)a_3 + \dots + (1 - a_1)(1 - a_2)\dots(1 - a_{n-1})a_n .$$

Температуру при которой S_n становится равной единице, примем за температуру неравновесного солидуса. Общее время кристаллизации сплава (τ_0) при заданной скорости охлаждения ϑ равно:
 $\tau_0 = (T_{лик} - T_{солид}) / \vartheta$.

Выводы:

1. Предложен метод расчета фазовых равновесий в многокомпонентных металлических системах и построения их диаграмм состояния, основанный на впервые сформулированных условиях определения критических точек фазовых превращений с использованием температурных и концентрационных зависимостей коэффициентов распределения компонентов. Установлены аналитические зависимости между коэффициентами распределения компонентов, средним химическим составом сплавов, составом и относительными количествами равновесных фаз. Предложенный метод позволяет количественно описать процесс формирования фазового состава и структуры сплавов при равновесных и неравновесных условиях охлаждения.

2. Предложены математические модели изменения избыточных химических потенциалов компонентов при фазовых переходах и произведения растворимостей компонентов при выделении кристаллов химических соединений в сплавах систем на основе алюминия и меди. Разработаны программы расчета фазовых превращений в равновесных и неравновесных условиях охлаждения.

3. Расчетным методом, а также методами микроскопического, дифференциально-термического и микрорентгеноспектрального анализов исследованы фазовые равновесия в сплавах систем Al-Cu-Si, Al-Ni-Si, Al-Si-Cu-Ni. Показано хорошее соответствие между расчетными и опытными данными. Впервые установлено, что в сплавах изученных систем имеет место ряд безвариантных эвтектических и перитектических превращений. Уточнены положения критических точек.



Благодарим за внимание!