

А.Ю. Гринько

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА
В СИСТЕМЕ «ЖЕЛЕЗО – УГЛЕРОД – ЛЕГИРУЮЩИЙ КОМПОНЕНТ»***Институт черной металлургии НАН Украины*

Разработана модель численного определения логарифма коэффициента активности углерода в тройной системе «железо–углерод–легирующий компонент». Представлены данные о проведении численного эксперимента по апробации представленной модели и результаты сравнения полученных результатов с ранее известными подходами.

В настоящее время состояние общей теории растворов не позволяет рассчитывать термодинамические свойства сплавов на основе свойств чистых компонентов. Поэтому экспериментальное изучение термодинамических свойств металлических систем является актуальной задачей. Обобщение экспериментальных результатов по термодинамическим свойствам сплавов для систем с самым разнообразным характером взаимодействия должно способствовать созданию физико–химических моделей для прогнозирования парциальных термодинамических свойств компонентов в металлических системах.

Не умаляя значения ряда существующих и развивающихся строгих теорий твердых тел и жидкостей, следует признать, что в настоящее время и в обозримом будущем полуэмпирические и корреляционные соотношения представляют собой, по–видимому, единственный путь, ведущий к цели – получению практически значимых данных о неизученных термодинамических свойствах многокомпонентных металлических систем.

Методика моделирования термодинамических свойств многокомпонентных расплавов, разработанная в ИЧМ НАН Украины решает проблемы многомерности и генерации моделей оптимальной структуры. В качестве теоретической основы снижения параметричности моделей используется теория направленной химической связи [1], в соответствии, с которой зарядовое и структурное состояние металлического расплава характеризуется интегральными параметрами ZY и d , которые рассчитываются как результат попарного взаимодействия всех его m компонент.

Трактовка металлического расплава как химически единой системы предоставляет возможность использовать интегральные физико–химические параметры в качестве функций состояния системы. В этом случае представляется логичным их использование для определения

парциальных термодинамических характеристик путем численного дифференцирования по компоненту i . В работах Приходько Э.В. [2] показано наличие тесной корреляции основных термодинамических функций с интегральными физико–химическими критериями металлических систем: $ZY(X_1, X_2, \dots, X_m)$, $d(X_1, X_2, \dots, X_m)$, где X_i – процентное содержание i –того компонента в расплаве, m – количество компонент расплава.

Как показано в наших предыдущих работах [3,4], использование интегральных параметров структуры d и зарядового состояния ZY для металлического расплава в качестве функций состояния системы, позволило вплотную выйти на новую методологическую основу вычисления парциальных термодинамических характеристик путем численного дифференцирования указанных функций по компоненту i .

Для оценки реакционной способности компонентов металлических систем и разрешения вопросов межфазного распределения элементов в многокомпонентной системе важное значение имеет определение численного значения активности компонентов в системе.

Апробация методики определения численных значений парциальных термодинамических свойств (в частности, активностей компонентов) многокомпонентных систем была осуществлена нами ранее [3,4] путем обобщения информации об активностях компонентов расплавов Al–Zn, Al–Ge, Al–Ga, Ge–Ga, Ge–Zn. С использованием результатов вычисления производных от модельных параметров по концентрациям по методу наименьших квадратов была получена обобщающая прогнозная модель:

$$a_i = 0,828 - 1,017 \cdot \frac{\partial Z^Y}{\partial X_i} - 28,8 \cdot \frac{\partial \Delta Z^Y}{\partial X_i} - 4,3 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (1)$$

С высокой точностью ($r = 0,98$) модель (1) обобщает данные об активностях Al, Zn, Ge, Ga в их расплавах между собой.

В данную модель входят параметры, описывающие зарядовое состояние расплава, тем самым косвенно учитывается индивидуальность компонента, для которого вычисляется значение активности. Учет температуры в представленной модели линеен – это связано с тем, что экспериментальные данные для каждого бинарного соединения были представлены при постоянной температуре [5]. Такая модель является логически обоснованной и подтверждает основные концепции физико–химического моделирования парциальных термодинамических свойств, разработанные нами ранее [3,4]. Она включает трактовку расплава как химически единой системы, описание его в терминах параметров структурного и зарядового состояния, численное вычисление

парциальных термодинамических характеристик путем численного дифференцирования указанных функций по компоненту i .

Благодаря экспериментальным данным, подготовленным и любезно предоставленным доктором технических наук Соколовым В.М. (ФТИМС, г.Киев) по численным значениям логарифма коэффициента активностей, стало возможным проверить описанные выше утверждения для систем «железо – углерод – легирующий компонент». Это уникальный по объему и достоверности материал, поскольку при его подготовке Соколовым В.М., значения коэффициентов активности углерода (f_c) по экспериментальным данным разных исследователей сопоставлялись с величинами f_c , рассчитанными им по методу эквивалентных концентраций [6–8].

Основываясь на данных, приведенных в литературе для систем Fe–C–Ge, Fe–C–Si, Fe–C–P, Fe–C–Al была получена модель (2) для вычисления численного значения логарифма активности углерода в такого рода соединениях. Коэффициент корреляции $r = 0,94$.

$$\lg f_c = 1,05 + 55,07 \cdot \frac{\partial d}{\partial X_C} - 89,86 \cdot \frac{X_c \cdot \frac{\partial Z^Y}{\partial X_C}}{T \cdot 10^3} + 18,24 \cdot \operatorname{tg} \alpha_L \quad (2)$$

Следует отметить, что данная модель построена для данных, в состав которых входят численные значения логарифмов активностей для компонентов при разных температурах. Это позволило учесть температуру нелинейно, что находится в большем соответствии с основными положениями классической термодинамики. Наличие экспериментальных данных по тройным системам позволило учесть структурное состояние путем привлечения первой производной структурного параметра d . Кроме этого, в модели учтены индивидуальные характеристики компонентов: концентрация углерода (X_C) и $\operatorname{tg} \alpha_L$ – параметр, который характеризует изменение электронной плотности при ионизации атома легирующего компонента.

Таким образом, полученная модель, улучшенная благодаря привлечению новых экспериментальных данных и дальнейшей проработке теоретических аспектов, подтверждает предыдущие выводы, сделанные для бинарных систем.

Соотношения экспериментальных данных и величин активности углерода, рассчитанных по модели (2), представлены на рис.1.

Апробация предложенной модели определения численного значения логарифма активности проходила на системах, которые не входили в исходную выборку при создании данной модели. Экспериментальные данные для систем Fe–C–Sn, Fe–C–Ni, Fe–C–As, Fe–C–Co

брались из того же источника [6–8]. Соотношения экспериментальных данных и величин активности углерода представлены на рис.2.

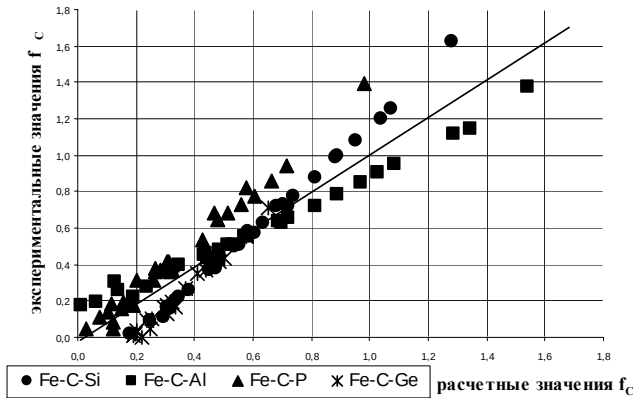


Рис.1 Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных значений логарифма активности углерода

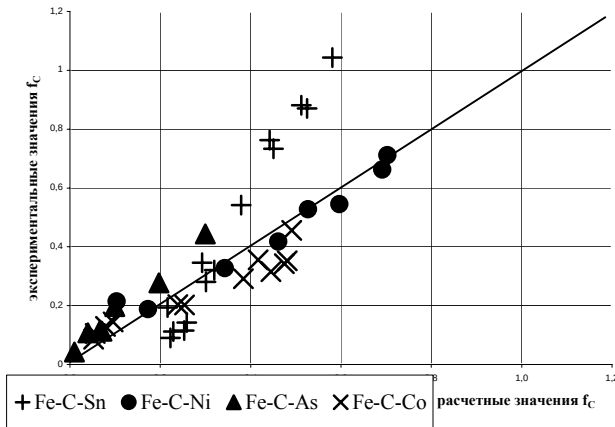


Рис.2 Соотношение расчетных и экспериментальных значений логарифма активности углерода для систем, которые не брали участие в построении модели

Таким образом, результаты, полученные при тестировании модели, подтверждают корректность идеологической основы создания моделей определения парциальных термодинамических свойств.

В рамках апробации построенной модели проводился сравнительный тест результатов расчета коэффициентов активностей углерода в системе

«железо–углерод–легирующий компонент» по предложенной модели и по методу параметров взаимодействия Вагнера. Для расчета по методу параметров взаимодействия Вагнера брались те же системы, которые участвовали в исследованиях по созданию модели (2). Сопоставительный анализ полученных данных свидетельствует о несравненно лучших результатах расчета по предложенной модели (2) в сравнении с расчетами по методу параметров взаимодействия Вагнера. Результаты расчетов для систем Fe–C–Sn, Fe–C–Si, Fe–C–Al, Fe–C–P, Fe–C–Ni, Fe–C–Co представлены на рис.3.

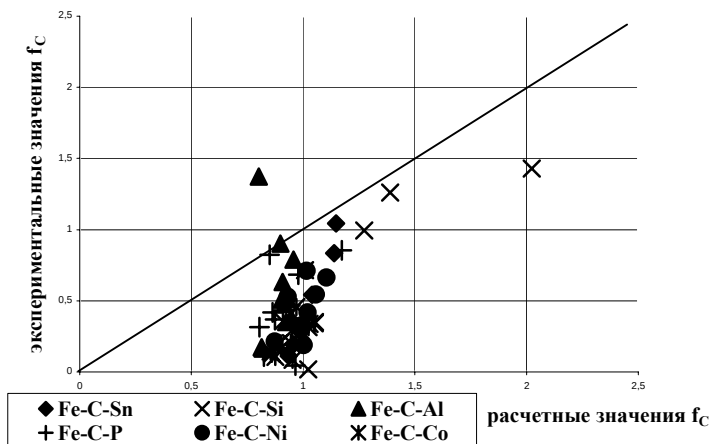


Рис.3 Сопоставительный анализ рассчитанных по методу параметров взаимодействия Вагнера и экспериментальных значений логарифма активности углерода для систем «железо–углерод–легирующий компонент»

Таким образом, полученная модель позволяет определять численное значение логарифма коэффициента активности углерода в системе «железо–углерод–легирующий компонент» с высокой для практических целей точностью и возможностью переноса ее на другие системы. Кроме этого, проведенные исследования подтвердили корректность предложенной методики определения парциальных термодинамических свойств компонентов [3] и перспективность данного подхода в сравнении с другими методами анализа активностей компонентов в металлургических расплавах.

1. Приходько Э.В. Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. – К.: Наукова думка, 1995. – 292с.

2. *Приходько Э.В., Петров А.Ф.* Влияние параметров направленного межатомного взаимодействия на термодинамические свойства металлических расплавов. //Процессы литья. – 1995. – №1. – С.26–28.
3. *Тогобицкая Д.Н., Гринько А.Ю.* Разработка методики прогнозирования парциальных термодинамических свойств металлических расплавов на основе численного дифференцирования параметров зарядового состояния //Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Киев: Наукова думка, 2002. – С.223–229.
4. *Приходько Э.В., Тогобицкая Д.Н., Гринько А.Ю.* Теоретические основы методики определения химических потенциалов ионов в соединениях и растворах» //Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Киев: Наукова думка, 2003.
5. *Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П.* Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. – М. Металлургия, 1983. – 157 с..
6. *Соколов В.М., Ковальчук Л.А.* О температурной зависимости растворимости азота в многокомпонентных расплавах на железной основе. // Изв. АН СССР. Металлы.–1986. – С.15–20.
7. *Соколов В.М., Теслер Г.С., Попов Б.А.* Расчет температурной зависимости растворимости азота в никелевых сплавах //Изв. АН СССР. Металлы. – 1987.– №3. – С.39–43.
8. *Соколов В.М., Ковальчук Л.А., Попов Б.А.* Об активности азота и серы в металлических расплавах // Изв. АН СССР. Металлы. – 1989. – №4. – С.33–39.