

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-ХРОМ-АЗОТ

Б.И. Леонович, Б.В. Ощепков

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE IRON-CHROMIUM-NITROGEN SYSTEM

B. I. Leonovitch, B. V. Oschepkov

С использованием подрешеточной модели проведен термодинамический анализ трехкомпонентной системы железо-хром-азот. Результаты расчета равновесных состояний системы представлены в виде изотермических сечений и фазовых диаграмм. Рассчитаны и построены политермические разрезы с постоянным значением концентрации хрома и активности азота в сплаве.

Ключевые слова: термодинамическая модель, фазовая диаграмма, система железо-хром-азот.

The thermodynamic analysis of three component system Fe-Cr-N was carried out with the use of sublattice model. The results of calculation of system equilibrium are represented as isothermal sections and phase diagrams. The scheme of phase transmutations in this system is shown with the comparison of binary systems. Polythermal sections with the constant value of chromium concentration in the alloy are calculated and plotted.

Keywords: thermodynamic model, phase diagram, iron-chromium-nitrogen system.

Железохромовые сплавы являются основой жаростойких и жаропрочных сплавов. Специфические свойства этих сплавов в значительной степени определяются содержанием в них азота. Повышенное содержание азота в расплаве в процессе охлаждения и кристаллизации металла приводит к образованию нитридных и карбонитридных включений, которые могут оказывать значительное влияние на размер зерна, снижать окалиностойкость, пластичность и живучесть сплавов, а в случае неблагоприятной формы и расположения могут служить причиной хрупкого разрушения металла. Поэтому экспериментальное и теоретическое исследования образования равновесных фаз в этих сплавах и, в частности, определение взаимной растворимости компонентов в этих сплавах имеет первостепенное значение.

При термодинамическом описании металлических сплавов, содержащих азот, использована модель регулярного раствора Хиллберта – Стеффансона [1], которая может быть применима к системам M_1-M_2-N , содержащим два растворителя (M_1 и M_2) с образованием раствора замещения, и одно вещество (N), образующее растворы внедрения. Таким образом, вакансии (V) в подрешетке внедрения рассматриваются как дополнительный компонент системы.

При термодинамическом анализе фазовых равновесий в трехкомпонентной системе Fe–Cr–N, необходимо знать свойства веществ, образующихся в двухкомпонентных системах железо – хром,

железо–азот и хром–азот. Термодинамический анализ системы железо–хром проведен в исследовании [2] (рис. 1, а). Данная система характеризуется наличием в твердом состоянии двухфазной области $\gamma + \alpha$. В сплавах системы Me–N возможно образование твердых растворов и фаз внедрения ϵ гексагональной структуры на основе химического соединения Me_2N (рис. 1, б, в). Система хром – азот характеризуется образованием нестехиометрического нитрида хрома структуры г.ц.к. [3, 4].

Система железо–хром–азот была предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [5–7]. Установлено, что в этой системе образуются трехкомпонентный жидкий раствор и тройные твердые растворы внедрения структуры о.ц.к. (α), г.ц.к. (γ) и г.п.у. (ϵ). Взаимодействие компонентов растворов приводит к образованию нитрида хрома нестехиометрического состава $(Cr, Fe)N_{1-x}$.

Жидкий расплав. Молярная энергия Гиббса гомогенного трехкомпонентного сплава задается уравнением

$$G_m = x_{Cr}G_{Cr}^0 + x_{Fe}G_{Fe}^0 + x_NG_N^0 + RT(x_{Cr} \ln x_{Cr} + x_{Fe} \ln x_{Fe} + x_N \ln x_N) + x_{Cr}x_{Fe}L_{Cr,Fe} + x_{Cr}x_NL_{Cr,N} + x_{Fe}x_NL_{Fe,N} + x_{Cr}x_{Fe}x_N \times (x_{Cr}L_{Cr,Fe,N}^{Cr} + x_{Fe}L_{Cr,Fe,N}^{Fe} + x_NL_{Cr,Fe,N}^N), \quad (1)$$

где x_i – молярные доли компонентов раствора; G_i^0 – энергия Гиббса чистого компонента; R –

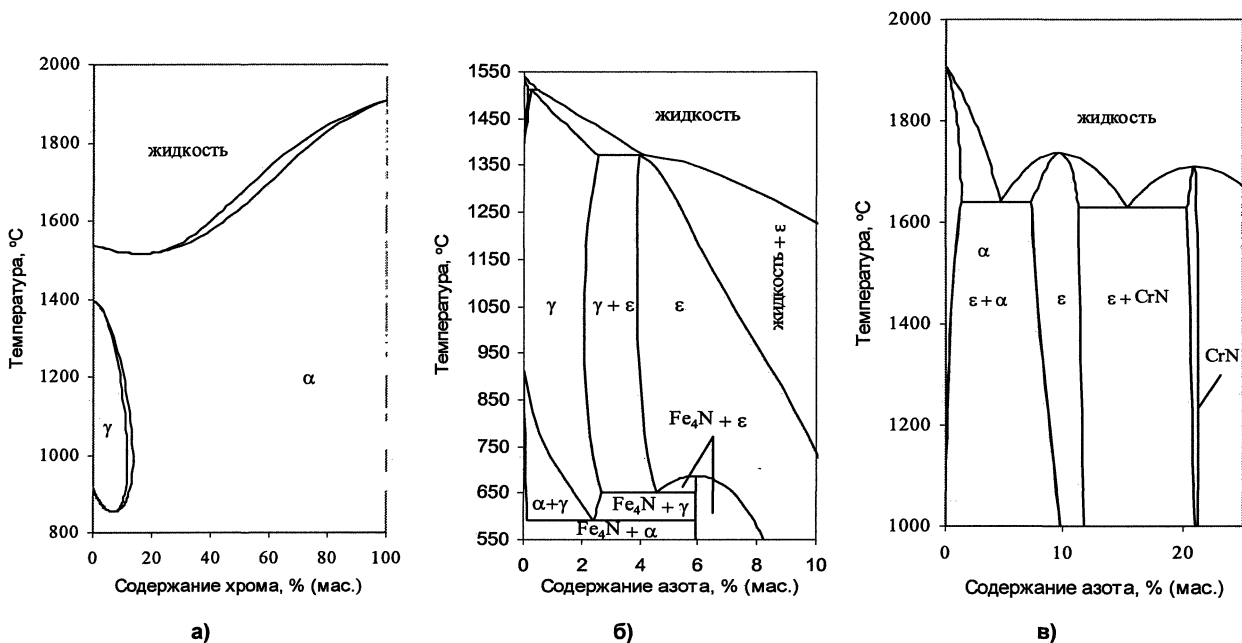


Рис. 1. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем Fe–Cr (а), Fe–N (б) и Cr–N (в)

универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; L_{ij} – температурно-зависимые параметры модели, значения которых выражали полиномами Редлиха–Кистера:

$$L_{ij} = \sum_{n=0} L_{ij}^n (x_i - x_j)^n. \quad (2)$$

Парциальные молярные энергии Гиббса (химические потенциалы) могут быть вычислены по уравнению [8]:

$$\bar{G}_i = \mu_i = G_m + \sum_{j=2}^3 (\delta_{ij} - x_j) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_j} \right)_{x_k}, \quad (3)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера ($\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$ и $\delta_{ij} = 1$ при $i = j$).

Значения параметров модели приведены в таблице

Твердые растворы внедрения (α , γ , ϵ) и CrN. В таких растворах металлические вещества (железо и хром) образуют подрешетку замещения, а азот и вакансии (V) – подрешетку внедрения. Тогда твердый раствор внедрения можно представить общей формулой $(\text{Cr,Fe})_a(\text{N},V)_c$. Образование такого раствора можно представить смещением гипотетических соединений $A_a\text{N}_c$, A_aV_c , $B_a\text{N}_c$ и B_aV_c , а молярную энергию Гиббса такого «четырёхкомпонентного» раствора уравнением

$$G_m = y_{\text{Cr}} y_V G_{\text{Cr},V}^0 + y_{\text{Cr}} y_{\text{N}} G_{\text{Cr},\text{N}}^0 + y_{\text{Fe}} y_V G_{\text{Fe},V}^0 + y_{\text{Fe}} y_{\text{N}} G_{\text{Fe},\text{N}}^0 + RT [a(y_{\text{Cr}} \ln y_{\text{Cr}} + y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}}) + c(y_{\text{N}} \ln y_{\text{N}} + y_V \ln y_V) + G_m^{\text{изб}} + G_m^{\text{мар}}], \quad (3)$$

где

$$G_m^{\text{изб}} = y_{\text{Cr}} y_{\text{Fe}} (y_{\text{N}} L_{\text{Cr,Fe},\text{N}} + y_V L_{\text{Cr,Fe},V}) + y_{\text{V}} y_{\text{N}} (y_{\text{Cr}} L_{\text{Cr},V,\text{N}} + y_{\text{Fe}} L_{\text{Fe},V,\text{N}}). \quad (4)$$

Слагаемое $G_m^{\text{мар}}$ определяет магнитную составляющую энергии Гиббса. Её определение следует из данных, приведенных в таблице. Параметры L вычисляются по формуле (2), а состав твердого раствора определяется мольными долями веществ в каждой подрешетке:

$$y_{\text{Fe}} = x_{\text{Fe}} / (1 - x_{\text{N}}) \text{ и } y_{\text{Fe}} + y_{\text{Cr}} = 1; \quad (5)$$

$$y_{\text{C}} = (a/c) x_{\text{N}} / (1 - x_{\text{N}}) \text{ и } y_{\text{N}} + y_V = 1, \quad (6)$$

где a и c числа межузельных промежутков в металлической подрешетке. Их значения приведены в таблице.

В уравнении (4) в подстрочных индексах запятая разделяет компоненты в одной подрешетке, а двоеточие означает различие подрешеток.

Парциальные молярные энергии Гиббса гипотетических компонентов твердого раствора определяются по формуле [9]

$$\bar{G}_{i,j} = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_i} + \frac{\partial G_m}{\partial y_j} - \sum_{k=\text{Cr,Fe,N,V}} y_k \frac{\partial G_m}{\partial y_k}, \quad (7)$$

где i и j – элемент замещения и внедрения соответственно. Парциальные величины реальных компонентов определяются следующим образом:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_{i,V}; \quad \bar{G}_{\text{N}} = \bar{G}_{\text{N}} - G_{i,V}.$$

Термохимические данные и температурно-зависимые параметры модели, необходимые для расчета, получены при оптимизации экспериментальных данных и приведены в таблице [5–7].

Графическая зависимость результатов расчета по полученным соотношениям представлена на рис. 2 в виде изотермических сечений в интервале температур 1600...1000 °C. Из приведенных графических зависимостей следует, что при 1600 °C (рис. 2, а) первично кристаллизующими фазами будут твердые растворы α , $\epsilon(\text{Cr})$ и химическое

Термодинамические параметры системы хром-железо-азот

Фаза	Параметр, Дж/моль	Примеч.
Жидкий расплав (Ж)	$G_N^{o(ж)} - 1/2G_N^{o(газ)} = 29950 + 59,02T$	
	$G_{Cr}^{o(ж)} - G_{Cr,V}^{o(оцк)} = 24335,93 - 11,42T + 2,37615 \cdot 10^{-21}T^7$	$T < 2180 \text{ K}$
	$G_{Cr}^{o(ж)} - H_{298}^o = -16459 + 335,618 \cdot T - 50T \ln T$	$T > 2180 \text{ K}$
	$G_{Fe}^{o(ж)} - G_{Fe,V}^{o(оцк)} = 12040,17 - 6,55843T - 3,6751551 \cdot 10^{-21}T^7$	$T < 1811 \text{ K}$
	$G_{Fe}^{o(ж)} - H_{298}^o = -10839,7 + 291,302T - 46T \ln T$	$T > 1811 \text{ K}$
	$L_{Cr,N}^{o(ж)} = -161800 - 16,11T$	
	$L_{Cr,N}^{l(ж)} = 65508$	
	$L_{Fe,N}^{o(ж)} = -19930 - 12,01T$	
	$L_{Cr,Fe}^{o(ж)} = -14550 + 6,65T$	
$L_{Cr,Fe,N}^{N(ж)} =$		
О.ц.к. – твердый раствор (α); $a=1, c=3$	$G_{Cr,V}^{o(оцк)} - H_{298}^o = -8851,93 + 157,48T - 26,9087 \ln T - 0,00189435T^2 - 1,47721 \cdot 10^{-6}T^3 + 139250T^{-1}$	$T < 2180 \text{ K}$
	$G_{Cr,V}^{o(оцк)} - H_{298}^o = -34864 + 344,18T - 50T \ln T - 2,88526 \cdot 10^{32}T^{-9}$	$T > 2180 \text{ K}$
	$G_{Fe,V}^{o(оцк)} - H_{298}^o = +1224,83 + 124,134T - 23,5143T \ln T - 0,00439752T^2 - 5,89269 \cdot 10^{-8}T^3 + 77358,5T^{-1}$	$T < 1811 \text{ K}$
	$G_{Fe,V}^{o(оцк)} - H_{298}^o = -25384,451 + 299,31255T - 46T \ln T + 2,2960305 \cdot 10^{31}T^{-9}$	$T > 1811 \text{ K}$
	$G_{Cr,N}^{o(оцк)} - G_{Cr,V}^{o(оцк)} - 3/2G_{N_2}^{o(газ)} = 311870 + 29,12T$	
	$G_{Fe,N}^{o(оцк)} - G_{Fe,V}^{o(оцк)} - 3/2G_N^{o(газ)} = 93562 + 165,07T$	
	$L_{Cr,N,V}^{o(оцк)} = -200000T$	
	$L_{Cr,Fe,V}^{o(оцк)} = 20500 - 9,68T$	
	$L_{Cr,Fe,N}^{o(оцк)} = -799379 + 293T$	
	$G_m^{mag} = RT \ln(\beta + 1)f(\tau)$	
	$f(\tau) = \frac{1}{\tau A} \left[\tau A - \frac{79}{140p} - \frac{158}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^4}{2} + \frac{\tau^{10}}{45} + \frac{\tau^{16}}{200} \right) \right]$	$\tau < 1$
	$f(\tau) = -\frac{1}{A} \left[\frac{\tau^{-5}}{10} - \frac{\tau^{-15}}{315} - \frac{\tau^{-25}}{1500} \right]$, где	$\tau > 1$
	$A = \frac{518}{1125} \left[1 + \frac{790}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \right]$; $p = 0,4$	
	$T_C = -311,5y_{Cr} + 1043y_{Fe} + y_{Cr}y_{Fe}[1650 + 550(y_{Cr} - y_{Fe})]$	
$\beta = -0,008y_{Cr} + 2,22y_{Fe} - 0,85y_{Cr}y_{Fe}$		

При отрицательных величинах T_C и β , их значения следует поделить на -1

Г.ц.к. – твердый раствор (γ) и «CrN»; α=1, c=1	$G_{Cr:V}^{o(гцк)} - G_{Cr:V}^{o(оцк)} = 7284 + 0,163 T$ $G_{Fe:V}^{o(гцк)} - G_{Fe:V}^{o(оцк)} = -1462,4 + 8,282T - 1,15T \ln T + 6,4 \cdot 10^{-4} T^2$ $G_{Fe:V}^{o(гцк)} - H_{298}^o = -27098,266 + 300,25256T - 46T \ln T + 2,78854 \cdot 10^{31} T^{-9}$ $G_{Cr:N}^{o(гцк)} - G_{Cr:V}^{o(оцк)} - 1/2 G_{N_2}^{o(газ)} = -124460 + 142,16T - 8,5T \ln T - 25000$ $G_{Fe:N}^{o(гцк)} - G_{Fe:V}^{o(оцк)} - 1/2 G_{N_2}^{o(газ)} = -37460 + 375,42T - 37,6T \ln T$ $L_{Cr:N,V}^{o(гцк)} = 20000$ $L_{Fe:N,V}^{o(гцк)} = -26150$ $L_{Cr,Fe:V}^{o(гцк)} = 10833 - 7,477T$ $L_{Cr,Fe:V}^{l(гцк)} = 1410$ $L_{Cr,Fe:N}^{o(гцк)} = -128930 + 86,49T$ $L_{Cr,Fe:N}^{l(гцк)} = 24330$ $L_{Cr,Fe:N,V}^{3(гцк)} = -162516$	<p>$T < 1811$ К</p> <p>$T > 1811$ К</p>
Г.п.у. – твердый раствор (ε); α=1, c=0,5	$G_{Cr:V}^{o(гпу)} - G_{Cr:V}^{o(оцк)} = 4438$ $G_{Fe:V}^{o(гпу)} - H_{298}^o = -2480,955 + 136,7255T - 24,6643T \ln T -$ $-0,00375752T^2 - 5,89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358,5T^{-1}$ $G_{Fe:V}^{o(гпу)} - H_{298}^o = -29341,65 + 304,56206T - 46T \ln T + 2,78853995 \cdot 10^{31} T^{-9}$ $G_{Cr:N}^{o(гпу)} - G_{Cr:V}^{o(оцк)} - 1/4 G_{N_2}^{o(газ)} = -65760 + 64,16T - 3,93T \ln T$ $G_{Fe:N}^{o(гпу)} - G_{Fe:V}^{o(оцк)} - 1/4 G_{N_2}^{o(газ)} = -12015 + 37,98T$ $L_{Cr:N,V}^{o(гпу)} = 21120 - 10,61T$ $L_{Cr:N,V}^{l(гпу)} = -6204$ $L_{Fe:N,V}^{o(гпу)} = 10345 - 19,71T$ $L_{Fe:N,V}^{l(гпу)} = -11130 + 11,84T$ $L_{Cr,Fe:V}^{o(гпу)} = 10833 - 7,477T$ $L_{Cr,Fe:N}^{o(гпу)} = 12826 - 19,48T$	<p>$T < 1811$</p> <p>$T > 1811$</p>
N ₂ (газ)	$1/2 G_{N_2}^{o(газ)} - H_{298}^o = -3750,675 - 9,45425T - 12,7819T \ln T -$ $-0,00176686T^2 + 2,680735 \cdot 10^{-9} T^3 - 32374T^{-1}$ $1/2 G_{N_2}^{o(газ)} - H_{298}^o = -7358,85 + 17,2003T - 16,3699T \ln T -$ $-0,00065107T^2 + 3,0097 \cdot 10^{-8} T^3 + 563070T^{-1}$	<p>$T < 950$</p> <p>$T > 950$</p>

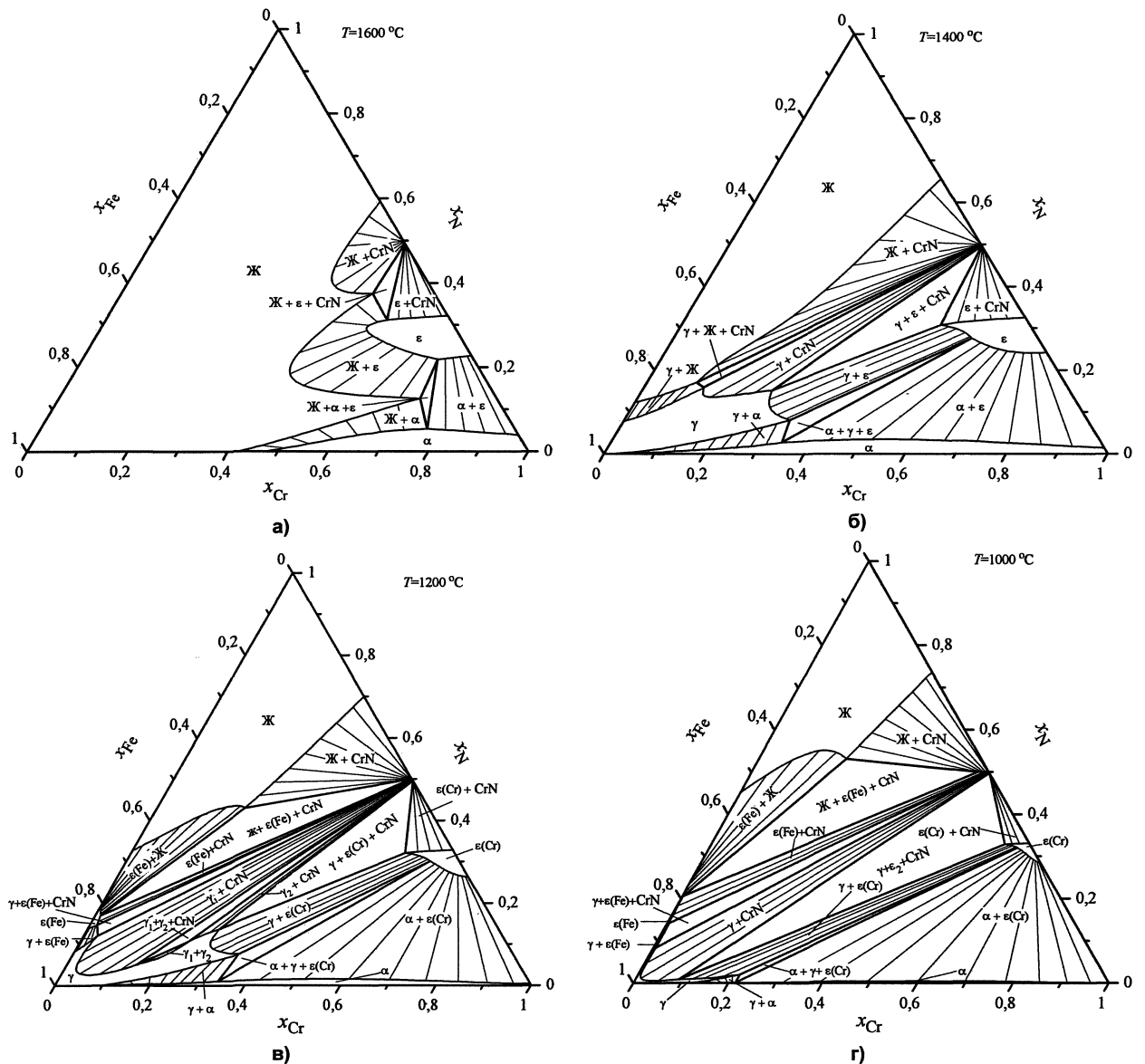


Рис. 2. Изотермические сечения системы железо–хром–азот при температурах (°C): 1600 (а), 1400 (б), 1200 (в) и 1000 (г)

соединение CrN. Комплекс фаз, образующихся при кристаллизации жидкого расплава, графически представлен на рис. 3 линиями трехфазного равновесия с участием жидкости. Области между кривыми определяются как политермические поверхности растворимости компонентов в расплаве, равновесном с одной из кристаллизующихся фаз.

При температуре 1400 °C (рис. 2, б) эти же фазы равновесны аустениту, область гомогенности которого при снижении температуры уменьшается. При этом изменяется также состав и количество равновесных неметаллических фаз.

На изотермических сечениях при заданной концентрации одного из компонентов можно установить последовательность фазовых превращений и определить количественные соотношения равновесных фаз. Однако наиболее представительными и удобными для анализа являются политермические разрезы при постоянной концентрации одного из компонентов. На рис. 4, а приведено такое поли-

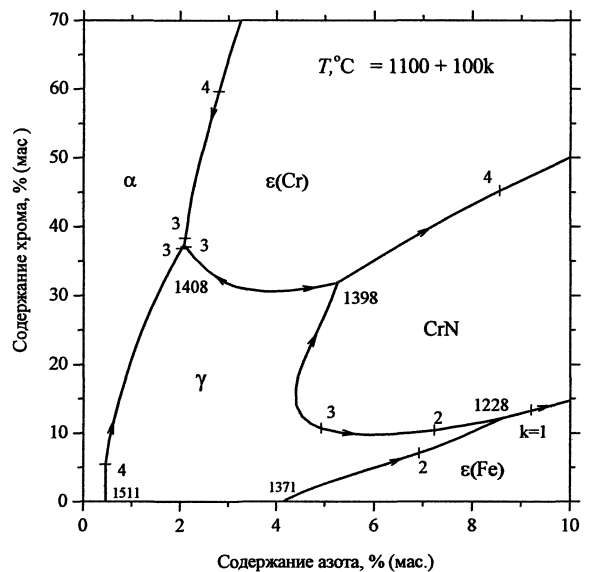
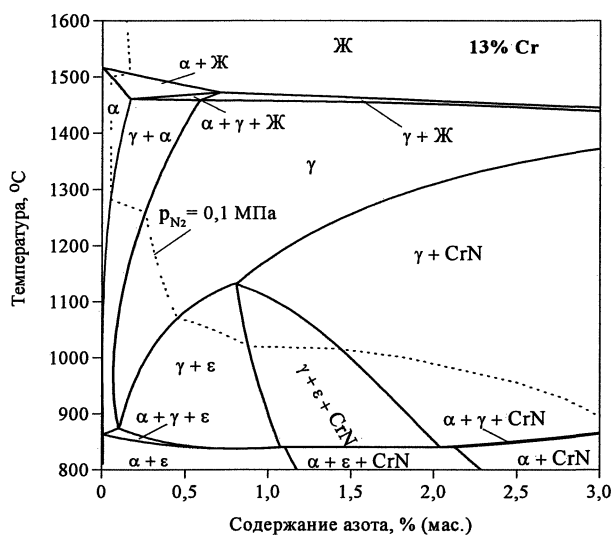
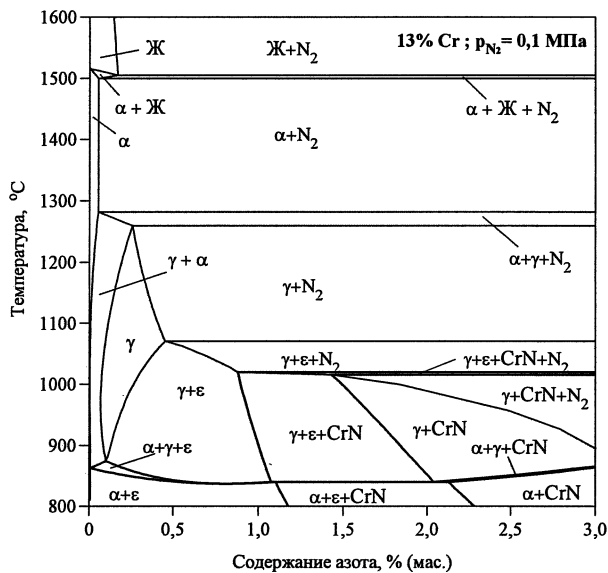


Рис. 3. Диаграмма трехфазных равновесий с участием жидкости



а)



б)

Рис. 4. Политермические разрезы диаграммы состояния системы железо-хром-азот: 13 % Cr (а), 13 % Cr и $p(N_2) = 0,1$ МПа (б)

термическое сечение, соответствующее содержанию хрома в металлическом сплаве 13 % (мас). Диаграмма на рис. 4, б отвечает тому же политермическому разрезу диаграммы Fe-Cr-N, когда давление азота в газовой фазе постоянно и равно 0,1 МПа. При этом реализуются трехфазные равновесия с участием газовой фазы.

Выводы. Проведен термодинамический анализ и изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе железо-хром-азот. Рассчитаны и построены изотермические сечения в интервале температур 1600...1000 °С. Рассчитана проекция поверхности ликвидуса и установлен комплекс первично кристаллизующихся фаз. Результаты расчета представлены также в виде политермических разрезов с постоянным содержанием хрома и одинаковым значением активности азота в системе.

Работа выполнена в соответствии с научной программой Федерального агентства по образованию - «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 гг.)», код проекта - 713 и при поддержке РФФИ, грант № 08-08-00416.

Литература

- Hillert, M. *The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts.* / M. Hillert, L.I. Staffanson // *Acta Chem. Scand.* - 1970. - V. 24, №10.-P. 3618-3626.
- Andersson, J.-O. *Thermodynamic Properties of the Cr-Fe System* / J.-O. Andersson, B. Sundman // *CALPHAD.* - 1987. -V. 11, № 1. - P. 83-92.

- Agren, J. *The Thermodynamic Analysis of the Fe-C and Fe-N Phase Diagrams.* /J. Agren // *Metallurg. Trans. A.* - 1979. - V. 10A, № 12. - P. 1847-1852.
- Frisk, K. *A Thermodynamic Evolution of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N System* / K. Frisk//*CALPHAD.* - 1991. - V. 15, № 1. - P. 79-106.
- Perrot, P. *Chromium - Iron - Nitrogen* / Pierre Perrot // *MSIT, London-Bornstein. New Series IV/11D3-P.23.*
- Tschiptschin, A. P. *Predicting Microstructure Development During High Temperature Nitriding of Martensitic Stainless Steels Using Thermodynamic Modeling.* /A. P. Tschiptschin //*Materials Research.* - 2002. - V. 5, № 3. - P. 257-262.
- Frisk, K. *A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-N System.* /K. Frisk, // *Metallurg. Trans. A.* - 1990. - V. 21 A, № 9. -P.2477-2488.
- Люпис, К. *Химическая термодинамика материалов.* /К Люпис; пер. с англ. под ред. НА. Ватолина, А.Я. Стомахина. -М.: *Металлургия*, 1989. - 503 с.
- Sundman, B. J. *A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications.* / B. Sundman, J. Agren // *Phys. Chem. Solids.* - 1981. - V. 42, P. 297-301.
- Sundman, B. *The Sublattice Model.* /B. Sundman, J. Agren//*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* - 1983. - V. 19.-P. 115-127.

Поступила в редакцию 25 февраля 2009 г.