

С.В. Бобирь

Розрахунок дифузійних потоків при утворенні фаз в сплавах залізо – вуглець – легуючий елемент

*Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України, 49107, Дніпропетровськ, Україна,
e-mail: office.isi@nas.gov.ua*

Розроблена методика розрахунку дифузійних потоків при фазових перетвореннях в сплавах залізо-вуглець-легуючий елемент з використанням принципів нерівноважної термодинаміки. Наведено вирази для розрахунку перехресних коефіцієнтів, рушійних сил та потоків в рівняннях Онзагера для двофазної термодинамічної системи, викладено приклад використання розробленої методики.

Ключові слова: нерівноважна термодинаміка, фазові перетворення, дифузійні потоки, рівняння руху, сплав

Стаття постуила до редакції 21.03.2019; прийнята до друку 15.06.2019.

Вступ

Фазові перетворення в легуваних залізобуглецевих сплавах значною мірою пов'язані з дифузією компонентів, перш за все вуглецю [1, 2].

Для аналізу дифузійних процесів в залізобуглецевих сплавах [3-5] можна використати математичний апарат нерівноважної термодинаміки.

В загальному випадку термодинамічні рівняння руху мають вигляд [3]:

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

де J_i – потоки; X_k – термодинамічні сили; $L_{ik} = L_{ki}$ – кінетичні коефіцієнти Онзагера [5]; i, k – номери зарядів (субстратів переносу).

Основними рушійними силами фазових перетворень в нерівноважній термодинаміці є градієнти хімічних потенціалів μ_i компонентів системи [3-5]:

$$X_i = \nabla \mu_i \quad (2)$$

Теорія дифузії в металевих сплавах з вакансійним механізмом міграції атомів була розроблена Даркеном [6]. Основні обмеження цієї теорії пов'язані з необхідністю діагональності матриці Онзагера та умовою рівноваги концентрації вакансій [7].

В роботі [8] розглянута кінетика дифузії в біметалевій системі з урахуванням недіагональних коефіцієнтів матриці Онзагера. Термодинамічний потенціал в цій роботі представлено у вигляді:

$$m_i = m_i^0 = RT \ln(g_i c_i), \quad (3)$$

де c_i – концентрація i -того елемента; γ_i – коефіцієнт активності i -того елемента, який вважається залежним від однієї концентрації c_1 .

Рівняння для дифузійних потоків системи містить невідомі в загальному випадку коефіцієнти активності елементів і вакансій, та їх похідні по концентраціям, що надзвичайно затруднює знаходження значень прямих та перехресних коефіцієнтів. В роботі [8] знайдено вирази перехресних коефіцієнтів для ідеального твердого розчину.

Розрахунок потоків при наявності утворення фаз у системі цим методом є дуже трудомісткою задачею. Тому при розгляді перервних систем, тобто систем, які містять декілька фаз, між якими проходять потоки елементів та вакансій, в якості термодинамічних сил можна використати кінцеві перепади хімічних потенціалів $(-\Delta\mu_i)$ [9, 10]. Якщо, наприклад, в якості зарядів процесу графітизації використати дві величини – концентрації вуглецю та заліза, то, згідно (1), рівняння руху приймають вигляд:

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \quad (4.1)$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2, \quad (4.2)$$

де J_1 – потік вуглецю, що характеризує швидкість процесу графітизації; J_2 – потік заліза; $X_1 = (-\Delta\mu_{Fe})$, $X_2 = (-\Delta\mu_C)$ – термодинамічні сили заліза та вуглецю. Перепад потенціалу між двома фазами має знак «+» при його збільшенні, а потік направлений в сторону зменшення потенціалу, тому вираз для сил має знак «-».

В роботах [10, 11] показано, що в комплексному

процесі з двома потоками має місце підвищення потенціалу одного з зарядів, тобто один процес є «провідним», а інший – «похідним». «Похідний» процес сам по собі, тобто відірвано від «провідного», неможливий, так як термодинамічно не доцільний. В системі рівнянь (2) термодинамічна сила ($-\Delta\mu_{Fe}$) від’ємна та гальмує процес в цілому, дифузія заліза є процес спонукуваний, а провідною є дифузія вуглецю. Таким чином, процес утворення фази (карбіду, інтерметаліду) у потрійній системі Fe – C – X (легуючий елемент), по аналогії з процесом графітизації [10, 12], повинен супроводжуватись досить інтенсивним переносом твердого розчину (легованого заліза), що забезпечує можливість росту у ньому фази з меншою густиною – карбіду чи інтерметаліду. Ця умова може бути виконана в результаті підсилення потоку заліза за рахунок перехрестного кінетичного коефіцієнту L_{21} [10].

При наявності у потрійній системі легуючого елемента, наприклад, хрому рівняння руху повинні містити додаткові компоненти, що характеризують дифузію цього елемента [13].

Теорія фазових перетворень, що контролюються дифузією, успішно розвивається, див. напр. роботи [12-18], однак розрахунок дифузійних потоків на засадах нерівноважної термодинаміки майже не розглядається, тому що невідомі значення перехресних коефіцієнтів. Тому актуальною залишається проблема послідовного теоретичного опису дифузійних потоків між фазами в потрійній системі Fe – C – X (легуючий елемент).

Метою роботи є розробка методики розрахунку дифузійних потоків, кінетичних коефіцієнтів та термодинамічних сил в потрійних сплавах типу залізо – вуглець – легуючий елемент, що базується на засадах нерівноважної термодинаміки.

I. Постановка задачі та основні співвідношення

Розглянемо процес утворення фази К (карбіду) в системі Fe – C – X (легуючий елемент). З точки зору термодинаміки такий процес є перехід від метастабільного до стабільного стану з утворенням нової фази К. Будемо вважати, що в системі Fe – C – X (легуючий елемент) є дві фази – легувана α -фаза (F) і утворена фаза (K), в яких протікають потоки вуглецю (J_C), заліза (J_{Fe}), легуючого елемента (J_X) та вакансій (J_V) (рис. 1). Потік вакансій в утвореній фазі будемо вважати рівним потоку вакансій у фериті.

Будемо вважати, що об’єм системи в загальному випадку може змінюватись, тому умова повної рівності потоків 0 не виконується:

$$J_{Fe} + J_X + J_C + J_V \neq 0.$$

Згідно (1), термодинамічні рівняння для потоків приймають вид:

$$J_{Fe} = -L_{11}\Delta\mu_{Fe} - L_{12}\Delta\mu_C - L_{13}\Delta\mu_X - L_{14}\Delta\mu_V \quad (5.1)$$

$$J_C = -L_{21}\Delta\mu_{Fe} - L_{22}\Delta\mu_C - L_{23}\Delta\mu_X - L_{24}\Delta\mu_V \quad (5.2)$$

$$J_X = -L_{31}\Delta\mu_{Fe} - L_{32}\Delta\mu_C - L_{33}\Delta\mu_X - L_{34}\Delta\mu_V, \quad (5.3)$$

$$J_V = -L_{41}\Delta\mu_V - L_{42}\Delta\mu_C - L_{43}\Delta\mu_X - L_{44}\Delta\mu_V \quad (5.4)$$

де J_{Fe} , J_C , J_X , J_V – потоки заліза, вуглецю, легуючого елемента та вакансій відповідно.

Ґрунтуючись на загальних положеннях нерівноважної термодинаміки, можна знайти значення кінетичних коефіцієнтів, так як це було виконано в роботі [13].

В умовах повної рівноваги $\Delta\mu_{Fe} = 0$, $\Delta\mu_C = 0$, $\Delta\mu_X = 0$ та $\Delta\mu_V = 0$. Однак для лінійної термодинамічної системи існує також можливість динамічної рівноваги, при якому всі потоки рівні 0, але деякі термодинамічні сили в системі не дорівнюють нулю (маються їх варіації) [4, 13]. Вперше таку можливість розглянено автором в роботі [12] для подвійної системи, та потім для потрійної системи [13].

Розглянемо цю можливість для 4-компонентної термодинамічної системи. З рівнянь (5) випливає, що поблизу рівноваги, при наявності варіацій термодинамічних сил, повинні виконуватися наступні умови:

$$J_{Fe} = 0 \Rightarrow L_{11}dm_{Fe} + L_{12}dm_C + L_{13}dm_{Cr} + L_{14}dm_V = 0 \quad , \quad (6.1)$$

$$J_C = 0 \Rightarrow L_{21}dm_{Fe} + L_{22}dm_C + L_{23}dm_X + L_{24}dm_V = 0 \quad , \quad (6.2)$$

$$J_X = 0 \Rightarrow L_{31}dm_{Fe} + L_{32}dm_C + L_{33}dm_X + L_{34}dm_V = 0 \quad , \quad (6.3)$$

$$J_V = 0 \Rightarrow L_{41}dm_{Fe} + L_{42}dm_C + L_{43}dm_X + L_{44}dm_V = 0 \quad , \quad (6.4)$$

де індексом $\delta\mu_i$ позначені узгоджені варіації термодинамічних сил, що забезпечують динамічну рівновагу системи.

З першого рівняння (6.1) встановлюємо зв’язок між варіаціями сил:

$$dm_{Fe} = -(L_{12}/L_{11})dm_C - (L_{13}/L_{11})dm_X - (L_{14}/L_{11})dm_V \quad (7.1)$$

Підставляючи (7.1) в рівняння (6.2) - (6.4), знаходимо:

$$J_C = (L_{22} - L_{21}L_{12} / L_{11})dm_C + (L_{23} - L_{21}L_{13} / L_{11})dm_{Cr} + (L_{24} - L_{21}L_{14} / L_{11})dm_V = 0, \quad (7.2)$$

$$J_X = (L_{32} - L_{31}L_{12} / L_{11})dm_C + (L_{33} - L_{31}L_{13} / L_{11})dm_{Cr} + (L_{34} - L_{31}L_{14} / L_{11})dm_V = 0, \quad (7.3)$$

$$J_V = (L_{42} - L_{41}L_{12} / L_{11})dm_C + (L_{43} - L_{41}L_{13} / L_{11})dm_{Cr} + (L_{44} - L_{41}L_{14} / L_{11})dm_V = 0 \quad (7.4)$$

При довільних варіаціях $\delta\mu_C$, $\delta\mu_X$ і $\delta\mu_V$ лінійна система рівнянь (7.2) - (7.4) сумісна, якщо рівні 0 коефіцієнти при $\delta\mu_C$, $\delta\mu_X$ і $\delta\mu_V$, звідки можна знайти часткове рішення системи рівнянь (6) та (7). Для діагональних компонент системи рівнянь (7.2) – (7.4) можна записати:

$$L_{ik}L_{ki} = L_{ii}L_{kk}, \quad i, k = 1...4.$$

Враховуючи співвідношення Онзагера, знаходимо зв'язок між кінетичними коефіцієнтами:

$$L_{ik} = L_{ki} = \pm \sqrt{L_{ii} \times L_{kk}}, \quad i, k = 1...4, \quad (8)$$

а знак перед коренем вибирається, виходячи зі знаку (напрямку) розглянутих потоків (див. рис. 1). Можна переконатись простою підстановкою, що недіагональні компоненти система рівнянь (7.2) - (7.4) також перетворюються на 0. Якщо ми вибираємо знак « \leftarrow » для одного із перехресних кінетичних коефіцієнтів, то знаки інших перехресних коефіцієнтів повинні бути узгодженими. Тим самим ми знайшли частковий розв'язок системи рівнянь (6) з невідомими перехресними коефіцієнтами.

Частковий розв'язок (8) лінійної 4-компонентної системи рівнянь (7) можна узагальнити на N-компонентну лінійну термодинамічну систему, так як система рівнянь (7) має той же самий вигляд для числа компонентів $n = 2, 3, 4, \dots, N$. Тому і співвідношення (8) для перехресних кінетичних коефіцієнтів виконується при числі компонентів $n = 2, \dots, N$.

Такий підхід, тим самим, дозволяє знайти перехресні коефіцієнти в рівняннях Онзагера після

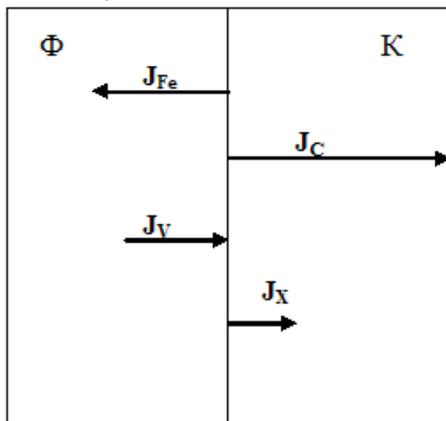


Рис. 1. Схема процесу утворення фази (карбіду) в системі Fe – C – X (легуючий елемент).

того, як розраховані прямі кінетичні коефіцієнти. При цьому встановлений зв'язок (8) виконується для систем не надто далеких від рівноваги і для реальної системи є приблизним.

II. Розрахунок значень термодинамічних сил, що діють у системі

Знайдемо загальні вирази для термодинамічних сил, що діють у нашій системі. Для прикладу будемо використовувати сталь системи Fe - C - Cr з 0,15 % C та 5 % Cr, яка загартована та відпускається при 600 °C з утворенням легованого карбіду [13]. Вважаємо, що спочатку в твердому α -розчині цієї сталі знаходиться хром з концентрацією $C_{Cr} = 0,05$ і вуглець з концентрацією $C_C = 0,007$, концентрація заліза $C_{Fe} = 0,943$. Після відпускання упродовж 2 годин концентрація заліза в твердому α -розчині підвищується до $C'_{Fe} = 0,9574$, концентрація хрому знижується до $C'_{Cr} = 0,0425$. У карбіді цементитного типу знаходиться хром з масовою часткою $\sim 20\%$ (концентрацією $C^K_{Cr} = 0,2$) і вуглець з концентрацією $C^K_C = 0,25$, концентрація заліза в карбіді $C'_{Fe} = 0,55$. Концентрацію вакансій C_V у твердому α -розчині приймемо рівною 10^{-4} .

З експериментальних даних відомо, що вуглець дуже швидко (приблизно за 1 хв.) видаляється з α -розчину легової сталі при температурі 550 - 650 °C і, отже, утворення карбідних включень зумовлено, перш за все, дифузією вуглецю [19].

Термодинамічну силу для вуглецю можна розрахувати за формулою [20]:

$$-\Delta m_C = -RT \ln \frac{a_C^K}{a_C^a}, \quad (9)$$

де a_C^a – величина термодинамічної активності вуглецю в α -розчині, a_C^K – величина термодинамічної активності вуглецю в цементиті; R - універсальна газова постійна; T - температура сплаву.

Зміну термодинамічної активності вуглецю в сплаві при легуванні його компонентом і можна знайти за методикою [20, 21] з рівняння:

$$\ln (a_C / a_{C0}) = \beta_i Ni, \quad (10)$$

де β_i – коефіцієнт впливу елемента на термодинамічну активність вуглецю в сплаві; Ni - вміст елемента в сплаві в атомних частках; a_{C0} - термодинамічна активність вуглецю для сплаву в стандартному стані.

Ми будемо вважати, що для нашої сталі в стандартному стані $a^a_{C0} = a^K_{C0} = a_{C0}$, тобто цементит

в сталі з 0,15 % С стабільний і знаходиться в рівновазі з твердим розчином при температурі витримки 600°C [8].

Використовуючи цю умову і рівняння (9) і (10), знаходимо:

$$\ln(a_C^K / a_C^\alpha) = \beta_{Cr}^K N_{Cr}^K - \beta_{Cr}^\alpha N_{Cr}^\alpha \quad (11)$$

Величина β_i розраховується через коефіцієнт міжфазного розподілу легуючого елементу $Ki = Ni(K) / Ni(\alpha)$ і атомної частки вуглецю в сплаві Nc в загальному вигляді [20, 21]:

$$\beta_i = - \frac{(Ki - 1) + (Nc(K) - KiNc(\alpha))}{(Ki - 1)Nc + (Nc(K) - KiNc(\alpha))} \quad (12)$$

З невеликою похибкою для низьколегованих сплавів можна прийняти $Nc(K) = 0,25$, $Nc(\alpha) \approx 0,001$ - вмісту вуглецю в α -фазі сталі, прийняте за діаграмою стану Fe - C.

Використовуючи коефіцієнт розподілу хрому між α -фазою і карбідом K_{Cr} , рівний 4, знаходимо рівняння для розрахунку коефіцієнтів впливу β_{Cr} :

$$\beta_{Cr} = -3,246 / (3,0Nc + 0,246), \quad (13)$$

звідки $\beta_{Cr}^\alpha = -12,16$; $\beta_{Cr}^K = -3,26$.

Тоді з виразів (9), (10) и (11) можна знайти значення:

$$\ln(a_C^K / a_C^\alpha) = -0,6085 + 0,652 = -0,0425$$

$$\text{та } -\Delta\mu_C = 308,47 \text{ Дж.} \quad (14)$$

Робота, виконана при дифузії вуглецю з α -фази в карбід, є позитивною.

При дифузії легуючого елементу з твердого α -розчину в карбід різницю термодинамічних потенціалів можна оцінити за формулою:

$$-\Delta m_x = -RT \ln \frac{a'_x}{a_x} \quad (15)$$

де a_x - величина термодинамічної активності легуючого елементу в твердому α -розчині перед початком процесу, яка дорівнює приблизно його концентрації C_x^α ; a'_x - величина термодинамічної активності легуючого елементу в твердому α -розчині після завершення процесу, яка дорівнює приблизно його концентрації C_x^α .

Якщо легуючим елементом в нашій системі є хром, то $a_{Cr} = C'_{Cr}$ та $a'_{Cr} = C_{Cr}$.

При дифузії хрому з твердого α -розчину в карбід різницю термодинамічних потенціалів знаходимо за формулою:

$$-\Delta m_{Cr} = -RT \ln \frac{a'_{Cr}}{a_{Cr}} = -7258 \ln \frac{0,0425}{0,05} = 1,180 \text{ кДж.} \quad (16)$$

В роботі [13] для хрому різницю термодинамічних потенціалів було розраховано за його активністю у карбіді. Було отримане таке ж значення термодинамічної сили, як і розраховане за формулою (16).

Для дифузії заліза різницю термодинамічних потенціалів можна розрахувати за даними зміни концентрації заліза від початкової концентрації C_{Fe} (0,943) до остаточної концентрації C'_{Fe} (стабільний стан) [10]. З експериментальних даних і

термодинаміки процесу відомо, що дифузія вуглецю є провідною, дифузія хрому супроводжує дифузію вуглецю, а дифузія заліза є вимушеною, оскільки спрямована в бік збільшення концентрації заліза у фериту сталі [10]. Остаточна концентрація C'_{Fe} є концентрація заліза в сталі після завершення процесу утворення фази. Тоді різницю термодинамічних потенціалів для заліза знаходимо за формулою:

$$-\Delta m_{Fe} = -RT \ln \frac{C'_{Fe}}{C_{Fe}} = -7258 \ln \frac{0,9574}{0,943} = -16,7 \text{ Дж,} \quad (17)$$

І наостанок, для різниці термодинамічних потенціалів вакансій також справедлива формула, подібна (17) [15]:

$$-\Delta m_v = -RT \ln \frac{C'_v}{C_v}, \quad (18)$$

де C'_v - невідоме значення концентрації вакансій по завершенні процесу. В роботі [12] це значення для процесу графітизації знаходили з додаткових фізичних припущень для процесу дифузії вакансій - його стаціонарності чи рівноважності термодинамічних сил. Значення термодинамічної сили для вакансій у нашому випадку буде розраховано нижче з додаткового фізичного припущення про незмінність об'єму сплаву на початковому етапі.

III. Розрахунок кінетичних коефіцієнтів та потоків

З урахуванням отриманих співвідношень знайдемо значення кінетичних коефіцієнтів в рівняннях Онзагера. Як відомо [4,10], прямі кінетичні коефіцієнти L_{ii} пов'язані з коефіцієнтами дифузії D_i співвідношенням:

$$L_{ii} = C_i D_i / RT, \quad (19)$$

де C_1 - концентрація заліза в сплаві (0,943); C_2 - концентрація вуглецю в сплаві (0,007); C_3 - концентрація хрому в сплаві (0,05).

Залежності коефіцієнтів дифузії хрому і вуглецю в легованому хромом фериту від температури мають вигляд:

$$D_{Fe}^a = 2,910^{-4} \exp \left[\frac{-251000}{RT} \right] \text{ см}^2 / \text{сек} \quad [22], \quad (20.1)$$

$$D_C^a = 0,177 \exp \left[\frac{-88230}{RT} \right] \text{ см}^2 / \text{сек} \quad [1], \quad (20.2)$$

$$D_{Cr}^a = 3,05 \exp \left[\frac{-358000}{RT} \right] \text{ см}^2 / \text{сек} \quad [22]. \quad (20.3)$$

При температурі 600°C:

$$D_1 = D_{Fe}^a \approx 3,03 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2 / \text{сек};$$

$$D_2 = D_C^a \approx 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 / \text{сек};$$

$$D_3 = D_{Cr}^a \approx 1,38 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2 / \text{сек}.$$

Значення прямого кінетичного коефіцієнту для вакансій з достатнім ступенем точності знайдемо з наступних міркувань. Розглянемо потоки в α -фазі в ідеальному випадку - до утворення додаткової фази та їх взаємодії. Об'єм системи при цьому незмінний,

тому для потоків у α -фазі виконується рівняння:

$$J_{Fe} + J_{Cr} + J_V = 0. \quad (21)$$

Так як рівняння (21) виконується при довільних значеннях термодинамічних сил заліза та хрому, то отримуємо співвідношення між прямими коефіцієнтами:

$$L_{44} = -L_{11} \text{sign}(-\Delta\mu_{Fe}) - L_{33} \text{sign}(-\Delta\mu_{Cr}), \quad (22)$$

де $\text{sign}(-\Delta\mu_{Fe})$ та $\text{sign}(-\Delta\mu_{Cr})$ – знаки відповідних термодинамічних сил.

Використовуючи співвідношення (8), (19) і (22), знаходимо значення кінетичних коефіцієнтів для нашої системи: $L_{11} = 0,394 \times 10^{-22}$; $L_{22} = 0,984 \times 10^{-13}$; $L_{12} = -1,97 \times 10^{-17}$; $L_{33} = 0,95 \times 10^{-26}$; $L_{13} = -0,611 \times 10^{-24}$; $L_{23} = 0,306 \times 10^{-19}$; $L_{44} = 0,393 \times 10^{-22}$; $L_{14} = -0,3935 \times 10^{-22}$;

$$L_{24} = 1,97 \times 10^{-17}; L_{34} = 0,611 \times 10^{-24}.$$

Рівняння (21) дозволяє нам знайти значення термодинамічної сили для вакансій, якщо відомі термодинамічні сили заліза (17) та легуючого елементу (16). Простою підстановкою значень термодинамічних сил та кінетичних коефіцієнтів знаходимо:

$$-\Delta\mu_V = (-L_{11}(-\Delta\mu_{Fe}) - L_{33}(-\Delta\mu_{Cr}))/L_{44} = 116,71 \text{ Дж}. \quad (23)$$

Значення термодинамічної сили для вакансій майже дорівнює значенню термодинамічної сили заліза зі знаком «-», тому що вклад хрому у сумісну дифузію на декілька порядків нижчий, ніж заліза.

Отже, система рівнянь (5) набуває вигляду:

$$J_{Fe} = 0,394 \times 10^{-22}(-\Delta\mu_{Fe}) - 1,97 \times 10^{-17}(-\Delta\mu_C) - 0,611 \times 10^{-24}(-\Delta\mu_{Cr}) - 0,3935 \times 10^{-22}(-\Delta\mu_V), \quad (24.1)$$

$$J_C = -1,97 \times 10^{-17}(-\Delta\mu_{Fe}) + 0,984 \times 10^{-13}(-\Delta\mu_C) + 0,306 \times 10^{-19}(-\Delta\mu_{Cr}) + 1,97 \times 10^{-17}(-\Delta\mu_V), \quad (24.2)$$

$$J_{Cr} = -0,611 \times 10^{-24}(-\Delta\mu_{Fe}) + 0,306 \times 10^{-19}(-\Delta\mu_C) + 0,95 \times 10^{-26}(-\Delta\mu_{Cr}) + 0,611 \times 10^{-24}(-\Delta\mu_V). \quad (24.3)$$

$$J_V = -0,3935 \times 10^{-22}(-\Delta\mu_{Fe}) + 1,97 \times 10^{-17}(-\Delta\mu_C) + 0,611 \times 10^{-24}(-\Delta\mu_{Cr}) + 0,393 \times 10^{-22}(-\Delta\mu_V) \quad (24.4)$$

В рівняннях (24) нам відомі значення всіх термодинамічних сил, що діють у системі. З системи рівнянь (24) випливає, що значення потоків заліза, хрому і вакансій істотно зростають через великі значення перехресних коефіцієнтів L_{12} , L_{32} , L_{42} і значну величину термодинамічної сили $(-\Delta\mu_C)$. Величина потоку вуглецю, що має позитивний знак, визначається, в основному, власним коефіцієнтом L_{22} . Безпосередні обчислення дозволяють нам знайти величину дифузійних потоків на початковому етапі утворення додаткової фази:

$$J_{Fe} = -6,08 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}, J_C = 3,04 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$J_{Cr} = 0,94 \times 10^{-17} \text{ см}^2/\text{сек}, J_V = 6,07 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Як можна бачити, у випадку взаємодії потоків також виконується рівняння (21). Так як потік хрому має значно меншу величину, ніж потік заліза, то потік вакансій має практично таку ж величину як

потік заліза, зі знаком «-».

Таким чином, у роботі запропоновано методику розрахунку дифузійних потоків при наявності двох фаз в сплавах залізо–вуглець–легуючий елемент з використанням принципів нерівноважної термодинаміки, що дозволяє розраховувати як прямі, так і перехресні коефіцієнти в рівняннях Онзагера.

В роботі наведено формули розрахунку термодинамічних сил в системі Fe - C - X (легуючий елемент) - для заліза, легуючого елемента заміщення - хрому, елемента впровадження - вуглецю та вакансій.

Бобирь С.В. – д.т.н., старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник відділу термічної обробки металу для машинобудування.

- [1] Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин, Превращения в железе и стали (Наука, Москва, 1977).
- [2] П.И. Мельник, Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах (Металлургия, Москва, 1993).
- [3] И. Пригожин, Введение в термодинамику необратимых процессов (Иностранная литература, Москва, 1960).
- [4] С. де Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика (Мир, Москва, 1964).
- [5] L. Onsager. Phys. Rev., 37, 405 (1931).
- [6] L. Darken. Trans. AIME, 175, 184 (1948).
- [7] Н.Б. Боровский, К.П. Гуров, И.Д. Марчуков, Ю.Э. Угасте, Процессы взаимной диффузии в сплавах (Наука, Москва, 1973).
- [8] В.С. Еремеев, ФММ 1978, 45(1), 19 (1978).
- [9] А.И. Вейник, Термодинамика (Высшая школа, Минск, 1968).
- [10] А.А. Жуков, Р.Л. Снежной, Диффузионные процессы в металлах (Наукова думка, Киев, 1966).

- [11] М.А. Криштал, А.А. Жуков, Р.Л. Снежной, Э.Г. Титенский, Термодинамика, физическая кинетика структурообразования и свойства чугуна и стали. Вып.4. (Металлургия, Москва, 1971).
- [12] С.В. Бобырь, Металлофиз. новейшие технол. 35(2), 35 (2013).
- [13] С.В. Бобырь, Металлофиз. новейшие технол. 36(10), 1385 (2014).
- [14] Б.Я. Любов, Кинетическая теория фазовых превращений (Металлургия, Москва, 1969).
- [15] Б.С. Бокштейн, Диффузия в металлах (Металлургия, Москва, 1978).
- [16] V. Vovk, G. Schmitz, and R. Kirchheim, Phys. Rev., 69, 104102 (2004).
- [17] Н.В. Сторожук, А.М. Гусак, Металлофиз. новейшие технол. 3(8), 34 (2012).
- [18] Ю.О. Ляшенко, Л.Ш. Гладка, І.О. Шматко, О.А. Шматко, Металлофиз. новейшие технол. 34(12), 34 (2012).
- [19] С.З. Бокштейн, Структура и механические свойства легированной стали (Металлургиздат, Москва, 1954).
- [20] Г.И. Сильман, Журнал физической химии 57(2), 57 (1985).
- [21] Г.И. Сильман, МиТОМ (1), 5 (2002).
- [22] Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев, Диффузия в металлах и сплавах. Справочник (Наукова думка, Киев, 1987).

S.V. Bobyr

Calculation of Diffusion Flows for the Formation of Phases in Alloys Iron-Carbon-Alloying Element

Iron and Steel Institute of Z.I.Nekrasov Academician, Dnipro, 49107, Ukraine, e-mail: office.isi@nas.gov.ua

The method of calculation of diffusion flows under phase transformations in alloys are iron - carbon - alloying element using the principles of nonequilibrium thermodynamics. The expressions for calculation of cross-factors, motive forces and flows in the Onzager equations for a two-phase thermodynamic system, and an example of using the developed method are given.

Key words: nonequilibrium thermodynamics, phase transformations, diffusion flows, motion equations, alloy.