

PACS: 05.70.Ln, 64.60.Ej, 64.70.Kd, 64.75.Op, 66.30.Dn, 81.10.Jt, 81.30.Kg

ISSN 1729-4428 (Print)

ISSN 2309-8589 (Online)

С.В. Бобирь^{1,2}

Нерівноважний термодинамічний аналіз процесу графітизації чавунів

¹Уппсальський університет, Лабораторія Ангстрема, м. Уппсала, Швеція, serhii.bobyr@kemi.uu.se

²Інститут чорної металургії ім. 3.І. Некрасова НАН України, Дніпро, Україна, svbobyr07@gmail.com

Розвинено дифузійно-вакансійний механізм, що описує процес графітизації чавуну, і не використовує тиск графіту на матрицю для пояснення дифузії заліза. Розраховано значення термодинамічних сил та кінетичних коефіцієнтів для випадку графітизації бінарного сплаву системи Fe–C з 2,5 % при 1100°C. Встановлено, що в умовах стаціонарного потоку вакансій при графітизації чавуну в твердій фазі, концентрація вакансій на межі γ -фаза – графіт приблизно в 0.97723 рази менша від концентрації вакансій у γ -фазі. Виконано оцінку впливу легуючих елементів, наприкладі хрому та кремнію, на графітизацію чавуну з 2.5% C. Запропоновано термодинамічний параметр графітизації, що враховує вплив усіх легуючих елементів та характеризує ступінь стабільності графіту в даних умовах.

Ключові слова: термодинаміка, графітизація, чавун, легуючі елементи, вакансії, дифузія.

Подано до редакції 25.05.2025; прийнято до друку 08.09.2025.

Вступ

Як відомо, за певних температурно-часових параметрів спостерігається процес утворення графіту в залізовуглецевих сплавах – деяких сталях і чавунах, тобто. відбувається графітизація таких сплавів [1,2]. Незважаючи на простоту цього процесу, що здається, його теоретичний опис є складним завданням.

На рис. 1 подвійна діаграма стану Fe – C [2], що дає загальне уявлення про процес графітизації. Виділення графіту може відбуватися безпосередньо з рідини нижче лінії C'D' за температурою, шляхом евтектичної (спільної з аустенітом) кристалізації нижче лінії E'C'F', з аустеніту при подальшому охолодженні до лінії S'K', або внаслідок розпаду цементиту, що попередньо утворився нижче лінії S'E'. Нижче ліній SE і ECF процес графітизації конкурує з процесом утворення цементиту.

З погляду термодинаміки процес графітизації пояснюється підвищенням активності вуглецю при зниженні температури чавуну [3-5].

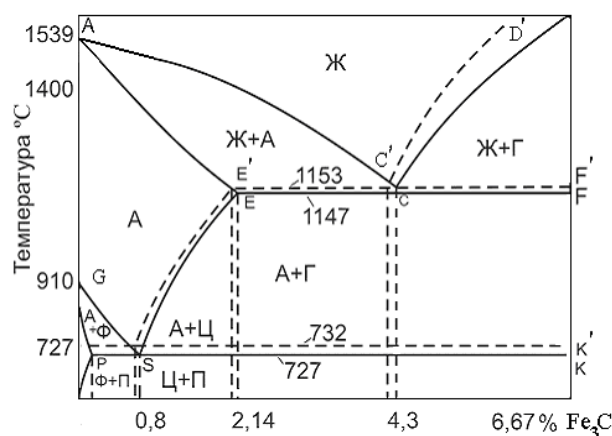


Рис. 1. Подвійна діаграма стану залізо-вуглець.

Для теоретичного опису потоків процесу графітизації у твердій фазі можна використовувати поняття термодинаміки нерівноважної термодинаміки [8-11].

У цьому випадку термодинамічні рівняння руху мають вигляд [5, 9]:

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

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

Основними рушійними силами фазових перетворень у нерівноважній термодинаміці є градієнти хімічних потенціалів їх компонентів $\nabla \mu_k$ [5]. При розгляді перервних систем застосовується й інша методика, при якій термодинамічних сил є кінцеві перепади хімічних потенціалів ($\Delta \mu_{Fe}$, $\Delta \mu_C$) при переході з метастабільного стану в стабільний [3, 5, 9-11].

Якщо як заряди процесу графітизації використовувати дві величини - концентрації вуглецю та заліза, то, згідно з (1), рівняння руху набувають вигляду:

$$J_1 = -L_{11} \Delta \mu_{Fe} - L_{12} \Delta \mu_C \quad (2.1)$$

$$J_2 = -L_{21} \Delta \mu_{Fe} - L_{22} \Delta \mu_C \quad (2.2)$$

де J_1 - Потік вуглецю, що характеризує швидкість процесу графітизації; J_2 - потік заліза.

Як показано в роботах [10, 11], в комплексному процесі з двома потоками спостерігається підвищення потенціалу одного з зарядів, тобто. один процес є "провідним", а інший - "відомим". «Відомий» процес сам собою, тобто. у відриві від «провідного», неможливий, оскільки термодинамічно невигідний. У системі рівнянь (2) термодинамічна сила ($-\Delta \mu_{Fe}$) негативна і гальмує процес загалом, дифузія заліза є вимушеним, а провідною є дифузія вуглецю.

Отже, процес графітизації в твердій фазі повинен супроводжуватися вельми інтенсивним перенесенням твердого розчину (в основному заліза), що забезпечує можливість зростання в ньому фази з малою щільністю - графіту. Автори робіт [6, 7] вважають, що фактором, який викликає потік заліза від графітного включення до матриці, є тиск, що виникає в аустенітній матриці під дією графітних включень, що її розпирають. Однак у роботі [11], розглядаючи механізм графітизації чавунів при термоциклічній обробці, К.П. Бунін із А.А. Барановим дійшли висновку, що абсолютна величина контактних тисків значно менше необхідної для механізму дислокаційного кріпу під впливом контактного тиску. Так як плівки графіту в порах не можуть мати надмірних властивостей, то евакуація атомів матриці здійснюється, мабуть, іншим механізмом [11].

Подібні явища мають місце і в дифузійних процесах подрібнення графіту при термічній обробці [12].

Відповідно до результатів робіт [11, 14], потік заліза може бути спрямований у бік, протилежний термодинамічній силі ($-\Delta \mu_{Fe}$), за рахунок перехресного коефіцієнта L_{21} та великої величини термодинамічної сили ($-\Delta \mu_C$) у рівнянні (3). Однак при цьому залишається відкритим механізм дифузії вуглецю проти градієнта (перепаду) концентрації від N_C у сплаві до концентрації ~ 1.0 у графітному включенні. Термодинамічний опис цього факту через

коефіцієнт активності вуглецю в сплаві є формальним і не пояснює механізм дифузії.

Значний інтерес є також теоретична оцінка значень сил і потоків при графітизації чавуну в γ -фазі.

Отже, відкритим залишається питання про механізм процесу графітизації чавунів у твердій фазі та про значення потоків і сил для цього процесу.

Метою даної роботи є аналіз процесу графітизації у високовуглецевих залізобуглецевих сплавах - чавунах для визначення можливостей керування цим процесом.

I. Результати дослідження

1.1. Опис процесу графітизації в γ -фазі заліза

Як приклад візьмемо спочатку бінарний сплав системи Fe-C з 2.5%, графітизація в якому відбувається при 1100°C. При охолодженні до евтектичного чавуну з рідкого стану нижче температури A_C утворюється значна кількість аустеніту, а склад рідини змінюється до концентрації точки C. При наступній зміні температури нижче T_{evt} (1153 ° C) починається евтектична кристалізація чавуну $Fe_L(C) \rightarrow Fe(C) + Gr$, де $Fe_L(C)$ - рідкий розчин вуглецю в залізі. Витримка чавуну при температурі трохи нижче евтектичної, або уповільнене охолодження в інтервалі температур $T_{evt} \rightarrow T_{mevt}$ (1147 °C), де T_{mevt} - температура початку утворення метастабільної цементитної евтектики, призводить до утворення стабільної евтектики Fe(C)-Gr у кількості приблизно 16 % та зниження концентрації вуглецю в аустеніті до значення приблизно рівним значенню в точці E'.

Утворення евтектики відбувається за рахунок дифузії вуглецю та заліза в рідкій фазі і проходить з великою швидкістю, формуючи евтектичні колонії великого розміру.

При подальшому зниженні температури чавуну до 1100 °C відбувається процес графітизації в твердому розчині γ -фази заліза. Бунін із співробітниками вважають, що вторинний графіт, який виділяється при охолодженні, нашаровується на евтектичний, сприяючи його деякому зростанню [2]. Однак при цьому повинен існувати потік вуглецю з аустеніту у бік графіту (концентрація близька до 1.0) і потік заліза від графітного включення до матриці, у бік збільшення його концентрації.

Для теоретичного опису графітизації у твердій фазі застосуємо поняття нерівноважної термодинаміки [9-11], оцінюючи також різні можливі механізми цього процесу.

Добре відомо, що дифузійні процеси металів у сплавах відбуваються за вакансійним механізмом, а вуглецю - по міжвузлях [9, 13]. Тому як зарядів будемо використовувати три величини - концентрації вуглецю, заліза і вакансій. У цій системі є дві фази γ -твердий розчин вуглецю в залізі Fe і графіт Gr, а також вакансії та можливі їх скупчення у вигляді пор P та інших дефектів будови сплаву з деякою малою концентрацією $N_{v0}(\gamma)$ (рис.2).

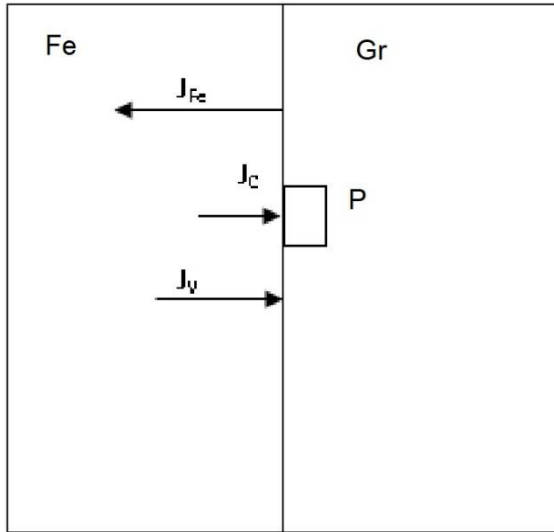


Рис. 2. Схема процесу графітизації у системі Fe(C) – Gr – V.

Врахування накопичення вакансій, утворення пір призводить до того, що за їх наявності є градієнт (перепад) концентрації вуглецю від N_C у сплаві до 0 у порі. Тому вуглець, що має до того ж велику активність у γ -фазі, дифундуватиме у напрямку до пори (показано на рис. 2). Вакансії будуть мати зворотний перепад концентрацій від пори до металу і потік вакансій в цей момент буде направлений з пори до матриці (на малюнку не показаний). Незважаючи на прискорення процесу самодифузії заліза (потіку вакансій) на цьому етапі за рахунок перехресного коефіцієнта, дифузія вуглецю відбувається набагато швидше, ніж заліза та вуглець повністю заповнює пору, утворюючи графітне включення. Цей етап загального процесу графітизації в твердій фазі характеризується істотною нерівноважністю і швидкістю та утворенням компактних включень графіту.

Після того, як пора повністю заповнена вуглецем, кількість вакансій на межі метал – графіт знижується до значення нижче рівноважного значення в сплаві $N_I(\gamma)$. Вміст заліза у графітному включенні змінюється до дуже малої величини його розчинності у графіті за даної температури $N_{Fe}(Gr)$, а концентрація вакансій заліза – до ще меншої концентрації $N_I(Gr)$. Тому в системі виникає перепад концентрації вакансій заліза зі сплаву у напрямку до графітних включень, нерівноважний розподіл вакансій від обсягу сплаву до поверхні графіту і потік вакансій у цьому напрямку (показано на рис. 2).

На межі метал – графіт ми маємо стік вакансій, оскільки вакансія у металі, вийшовши до поверхні розділу Fe(C) – Gr, заповнюється вуглецем, тобто відбувається її анігіляція. Тому концентрація вакансій знижується як на межі сплав – графіт, так і у об'ємі металу.

У сплаві концентрація вакансій залишається рівноважною за рахунок джерел вакансій на інших поверхнях розділу. Отже, виникає градієнт вакансій з обсягу сплаву до поверхні графіту та стаціонарний потік вакансій у цьому напрямі. Дифузійний потік вуглецю цієї стадії графітизації узгоджений із

потокм вакансій, тобто вуглецю надходить стільки, щоб заповнити вакансії на кордоні залізо – графіт. Потік заліза у цьому, стаціонарному, процесі графітизації має зворотний знак, у бік збільшення концентрації заліза в матриці.

Зазначимо, що на цій стадії дифузія вуглецю в γ -фазі може бути виражена на мікрорівні через градієнт його концентрації від γ -фази до концентрації на межі залізо – графіт.

Виконаємо далі оцінку термодинамічних сил і потоків, що виникають у системі.

1.2. Розрахунок термодинамічних сил та кінетичних коефіцієнтів у системі Fe(C) – Gr

Відповідно до (1) даних рис. 2, рівняння графітизації нашого чавуну можна записати у вигляді:

$$J_{Fe} = -L_{11}\Delta\mu_{Fe} - L_{12}\Delta\mu_C - L_{13}\Delta\mu_v \quad (3.1)$$

$$J_C = -L_{21}\Delta\mu_{Fe} - L_{22}\Delta\mu_C - L_{23}\Delta\mu_v \quad (3.2)$$

$$J_v = -L_{31}\Delta\mu_{Fe} - L_{32}\Delta\mu_C - L_{33}\Delta\mu_v \quad (3.3)$$

де J_{Fe} , J_C , J_v – потоки заліза, вуглецю та вакансій відповідно.

Потоки в рівняннях (3.1-3.3) не є незалежними: у разі відсутності зміни обсягу системи (що досить точно виконується в стаціонарному процесі), сума потоків заліза та вакансій дорівнює нулю:

$$J_{Fe} + J_v = 0 \quad (4)$$

Це призводить до наступних зв'язків для кінетичних коефіцієнтів [9, 13]:

$$L_{11} + L_{31} = 0 \quad (5.1)$$

$$L_{12} + L_{32} = 0 \quad (5.2)$$

$$L_{13} + L_{33} = 0 \quad (5.3)$$

З урахуванням співвідношень (5) отримуємо наступні рівняння руху з трьома незалежними коефіцієнтами L_{11} , L_{12} і L_{22} :

$$J_{Fe} = -L_{11}\Delta\mu_{Fe}^* - L_{12}\Delta\mu_C, \quad (6.1)$$

$$J_C = -L_{21}\Delta\mu_{Fe}^* - L_{22}\Delta\mu_C, \quad (6.2)$$

де $\Delta\mu_{Fe}^* = \Delta\mu_{Fe} - \Delta\mu_v$ – наведена термодинамічна сила.

Зв'язок між кінетичними коефіцієнтами, достатній для наших розрахунків поблизу рівноваги, встановлений у роботах [9, 14]:

$$L_{21} = L_{12} = -\sqrt{L_{11} \times L_{22}}, \quad (7)$$

а знак - перед коренем обраний, щоб потік заліза мав негативний знак.

Знайдемо значення термодинамічних сил та кінетичних коефіцієнтів для випадку бінарного сплаву системи Fe–C с 2.5% при 1100°C. З урахуванням результатів роботи [7] отримуємо:

$$\Delta\mu_{Fe} = -RT \ln \frac{C'_{Fe}}{C_{Fe}} = -11415 \ln \frac{0.914}{0.908} = -75 \cdot J, \quad (8)$$

де C_{Fe} – концентрація заліза в γ -фазі сплаву у точці E' (~1–0.092) (рис. 2);

C'_{Fe} – концентрація заліза при стабільній рівновазі (~1–0.086);

R – універсальна постійна газова; T – температура металу.

Відповідна термодинамічна сила графітизації:

$$\Delta\mu_C = -RT \ln \frac{a'_C}{a_C} = -11415 \ln \frac{1.0}{1.15} = 1587 \cdot J, \quad (9)$$

де $a'_C = 1.15$ – величина термодинамічної активності вуглецю в γ -фазі з концентрацією E' і температурі 1100 °C, при виборі графіту як стандартний стан вуглецю, $a^G_C = 1.00$ (рис. 3).

Як відомо [9,13], кінетичні коефіцієнти L_{ii} пов'язані з коефіцієнтами дифузії D_i співвідношенням:

$$L_{ii} = C_i D_i / RT, \quad (10)$$

де C_I – Концентрація заліза в γ -фазі в точці E' (0.908); C_2 – концентрація вуглецю в чавуні у точці E' (0.092).

Залежності коефіцієнтів самодифузії заліза та дифузії вуглецю в аустеніті від температури мають вигляд [15]:

$$D_{Fe}^{\gamma} = 5.4 \times 10^{-4} \exp \left[\frac{-230120}{RT} \right] m^2/s, \quad (11)$$

$$D_C^{\gamma} = 39.4 \times 10^{-8} \exp \left[\frac{-91516}{RT} \right] m^2/s, \quad (12)$$

При температурі 1100°C:

$$D_1 = D_{Fe}^{\gamma} \approx 2.84 \cdot 10^{-11} m^2/s;$$

$$D_2 = D_C^{\gamma} \approx 3.32 \cdot 10^{-8} m^2/s.$$

Використовуючи вирази (8) - (12), знаходимо значення кінетичних коефіцієнтів для нашої системи: $L_{11} = 2,19 \times 10^{-14}$; $L_{22} = 3,42 \times 10^{-12}$; $L_{12} = 2,74 \times 10^{-13}$ ($m^2/(Дж \times сек)$).

Отже, система рівнянь (6) набуває вигляду:

$$J_{Fe} = -2.19 \times 10^{-14} (\Delta\mu_{Fe} - \Delta\mu_v) + 2.74 \times 10^{-13} \Delta\mu_C, \quad (13.1)$$

$$J_C = -2.74 \times 10^{-13} (\Delta\mu_{Fe} - \Delta\mu_v) + 3.42 \times 10^{-12} \Delta\mu_C, \quad (13.2)$$

З рівнянь (13) випливає, що потік заліза, що має зворотний знак, має істотне значення через перехресного коефіцієнта L_{12} і значної величини термодинамічної сили $\Delta\mu_C$. Потік вуглецю, що має позитивний знак, незначно збільшується через перехресний коефіцієнт L_{12} .

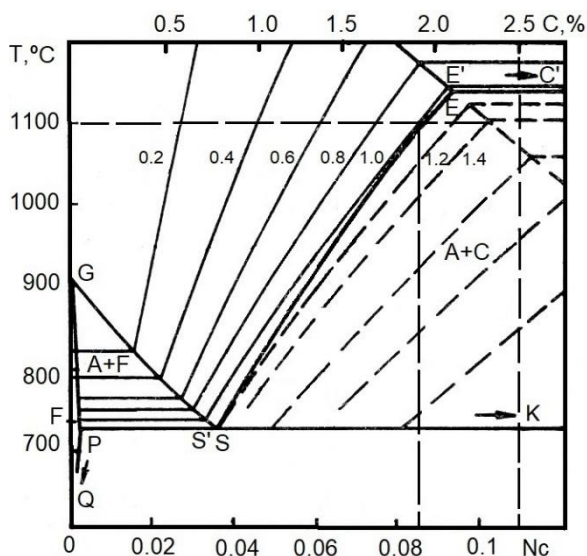


Рис. 3. Частина подвійної діаграми стану Fe – C з нанесеними лініями ізоактивності вуглецю (за даними роботи [11]).

Нехай у початковий момент часу:

$$\Delta\mu_v = -\Delta\mu_{Fe} = 264 \cdot J \quad (14)$$

Як показують безпосередні обчислення, навіть у цьому граничному випадку потік заліза залежить насамперед від величини термодинамічної сили графітизації $\Delta\mu_C$ та перехресного коефіцієнта L_{12} : $J_{Fe} = -0.83 \times 10^{-9}$, $J_C = 1,05 \times 10^{-8}$, $m^2/сек$.

В свою чергу, термодинамічна сила $\Delta\mu_v$ дорівнює:

$$\Delta\mu_v^0 = -RT \ln \frac{a_v^{\gamma-Gr}}{a_v^{\gamma}} \approx -11415 \ln \frac{N_v^{\gamma-Gr}}{N_v^{\gamma}}, \quad (15)$$

где $N_v^{\gamma-Gr}$ – концентрація вакансій на межі γ -фаза – графіт;

N_v^{γ} – концентрація вакансій у γ -фазі, звідки,

$$N_v^{\gamma-Gr} = 0.97723 N_v^{\gamma}. \quad (16)$$

В умовах стаціонарного потоку вакансій та виконання рівності (14) концентрація вакансій на межі γ -фаза – графіт приблизно в 0.97723 рази менша від концентрації вакансій у γ -фазі. Тим самим дано розвиток дифузійно-вакансійного механізму графітизації чавунів, що не використовує підвищений тиск для пояснення зміни знаку потоку заліза.

1.3. Розрахунок впливу легуючих елементів на графітизацію чавуну

Знайдемо значення термодинамічних сил та кінетичних коефіцієнтів для сталі системи Fe–C–Cr с 2,5 % C та 1 % Cr при 1100°C. Вважаємо, що у твердому α -розчині знаходиться хром з концентрацією $C_{Cr} = 0,01$ і вуглець з концентрацією $C_C = 0,118$, концентрація заліза $C_{Fe} = 0,872$.

Зміна термодинамічної активності вуглецю в чавуні при легуванні компонентом можна знайти за методикою [17, 18] з рівняння:

$$\ln(\alpha^K c / \alpha^K c_0) = \beta_i N_i, \quad (17)$$

де β_i – коефіцієнт впливу елемента на термодинамічну активність вуглецю в сплаві (стосовно карбиду);

N_i – вміст елемента в сплаві в атомних частках;

$\alpha^K c_0$ – термодинамічна активність вуглецю для чавуну в стандартному стані.

Ми будемо вважати, що для нашого чавуну в стандартному стані (без хрому) активність вуглецю в цементиті взята за діаграмою на рис. 3 $\alpha^K c_0 = 1.02$.

Величина β_i розраховується через коефіцієнт міжфазного розподілу легуючого елемента $K_i = N_i(K)/N_i(\gamma)$ і атомної частки вуглецю в сплаві N_c [17, 18]:

$$\beta_i = -\frac{(K_i - 1) + (N_c(K) - K_i N_c(\gamma))}{(K_i - 1)N_c + (N_c(K) - K_i N_c(\gamma))}. \quad (18)$$

З невеликою похибкою для низьколегованих сплавів можна прийняти $N_c(K) = 0,25$, $N_c(\gamma) \approx 0,087$ – вмісту вуглецю в нелегованих фазах сталі за даної температури, прийнятий за діаграмою стану Fe-C.

Використовуючи коефіцієнт розподілу хрому між γ -фазою та карбідом K_{Cr} , що має значення 2 [18], знаходимо рівняння для розрахунку коефіцієнтів впливу β_{Cr} :

$$\beta_{Cr} = -2.9 / (3.0N_c - 0.1) = -11.42. \quad (19)$$

Тоді з виразу (21) можна знайти значення: $\ln(\alpha^K c / \alpha^K c_0) = -0,1142$, $\alpha^K c = 1.02 \times 0.892 = 0.91$, звідки

$$-\Delta\mu_K = 1077 \cdot J. \quad (20)$$

Термодинамічна сила цементзації чавуну стає більшою від термодинамічної сили графітизації чавуну на величину 1077 Дж, тому в чавуні з 1% Cr відбувається утворення цементиту, а не графіту.

Нехай тепер у нашому чавуні замість 1% Cr буде 1% Si. Використовуючи коефіцієнт розподілу кремнію між γ -фазою і карбідом K_{Si} , що має значення 0.57 [18], знаходимо рівняння для розрахунку коефіцієнта впливу β_{Si} :

$$\beta_{Si} = -0.85 / (-0.75N_c - 0.0218) = 7.7. \quad (21)$$

Тоді з виразу (21) можна знайти значення: $\ln(\alpha^K c / \alpha^K c_0) = 0,077$, $\alpha^K c = 1.02 \times 1.08 = 1.1$, звідки

$$-\Delta\mu^K c = -1088 \cdot J. \quad (22)$$

Термодинамічна сила графітизації чавуну стає більшою від термодинамічної сили карбідоутворення чавуну на величину 1088 Дж і в чавуні з 1% Si відбувається утворення графіту, а не цементиту.

Ми також можемо бачити з наших розрахунків, що кремній та хром є елементами, що компенсують вплив один одного на процес графітизації.

При комплексному легуванні чавуну можна ввести термодинамічний параметр графітизації T_G , що враховує вплив усіх легуючих елементів (за винятком вуглеця і заліза) [19]:

$$T_G = \sum_{k=1}^N \beta_k N_k, \quad (23)$$

N – кількість врахованих легуючих елементів у чавуні.

При даній температурі графітизації для утворення в структурі чавуну графіту, а не цементиту, має виконуватися термодинамічна умова:

$$T_G \geq \ln(\alpha^G c / \alpha^K c) \approx \alpha^G c - \alpha^K c. \quad (24)$$

При $T_G > 0$ термодинамічний параметр графітизації характеризує ступінь стабільності графіту і може бути пов'язаний з морфологією і розміром графітних включень. Концентраційна неоднорідність чавуну після кристалізації визначає те, що параметр T_G має локальні значення, що змінюються, по перерізу дендритних гілок аустеніту і міждендритних просторах. Це призводить до структурної неоднорідності, тобто формуванню графіту з різним ступенем стабільності, а отже, розмірів та морфології.

Якщо ж локальне значення параметра T_G буде негативним, то в цих ділянках чавуну утворюється цементит, що часто небажано в сірих чавунах.

Висновки

1. Запропоновано дифузійно-вакансійний механізм, що описує процес графітизації чавуну, та не використовує тиск графіту на матрицю для пояснення дифузії заліза.

2. Розраховані значення термодинамічних сил та кінетичних коефіцієнтів для випадку графітизації бінарного сплаву системи Fe-C з 2,5 % при 1100°C.

3. Встановлено, що в умовах стаціонарного потоку вакансій при графітизації чавуну, концентрація вакансій на межі γ -фаза – графіт приблизно в 0.97723 рази менша від концентрації вакансій у γ -фазі.

4. Проведено оцінку впливу легуючих елементів на прикладі хрому та кремнію на графітизацію чавуну з 2,5% C.

5. Запропоновано термодинамічний параметр графітизації T_G , що враховує вплив усіх легуючих елементів та характеризує ступінь стабільності графіту в даних умовах.

Подяка

Цей проект фінансувався Шведським фондом стратегічних досліджень (SSF), контракт UKR24-0017. Виражаю вдячність д.т.н. Борисенко А.Ю. за цінні зауваження по роботі.

Бобирь С.В. – доктор технічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] I.G. Neizhko. Graphitization and properties of cast iron. (Kyiv: Naukova Dumka, 1989).
- [2] K.P. Bunin, Ya.N. Malinochka, Yu.N. Taran. Fundamentals of metallography of cast iron. (M.: Metallurgy, 1969).
- [3] A.A. Zhukov. Geometric thermodynamics of iron alloys. (M.: Metallurgy, 1979).
- [4] Zi-K. Liu, Y.Wang. Computational Thermodynamics of Material. (Cambridge: Cambridge University Press, 2016).
- [5] S. Bokstein. Thermodynamics and kinetics in materials science: a short course. (Oxford University Press, 2005).
- [6] X. Gu, G. M. Michal, F. Ernst, H. Kahn, A. H. Heuer. *Concentration-dependent carbon diffusivity in austenite*. Metallurgical and Materials Transactions A, 45 A, 3791 (2014); <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2347-5>.
- [7] S.-J. Lee, D.K. Matlock, Ch. J. Van Tyne. *Carbon diffusivity in multi-component austenite*. Scripta Materialia, 64, 805 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.01.001>.
- [8] D. Jou, J. Cases-Vezquez, G. Lebon. Extended Irreversible Thermodynamics. T. XVIII (Springer, London, 2010).
- [9] S.V. Bobyr. *Using the principles of nonequilibrium thermodynamics for the analysis of phase transformations in iron-carbon alloys*. Non-Equilibrium Particle Dynamics (Intechopen, London, May 2019). <https://doi.org/10.5772/Intechopen.83657>.
- [10] M.A. Krishtal, A.A. Zhukov, R.L. Snezhnoy, E.G. Titensky. Thermodynamics, physical kinetics of structure formation and properties of cast iron and steel. Issue 4. (Moscow: Metallurgy: 1971).
- [11] A.A. Zhukov, R.L. Snezhnoy, Diffusion processes in metals (Kyiv: Naukova Dumka: 1966).
- [12] S. I. Gubenko *Diffusion crushing of graphite during complex processing of cast iron*. MtOM, 2(93), 26(2021) <https://doi.org/10.30838/J.PMHTM.2413.270421.26.738>.
- [13] B.S. Bokshtein, Diffusion in metals (Moscow: Metallurgy: 1978).
- [14] S. V. Bobyr. *Nonequilibrium thermodynamic analysis of the formation of chromium carbides in steel during tempering*. Metallofizika i noveyshie tehnologii (Physics of Metals), 36(10), 1385(2014); <https://doi.org/10.15407/mfint.36.10.1385>.
- [15] L.N. Larikov, V.I. Isaichev, Diffusion in metals and alloys. Directory. (Kyiv: Naukova Dumka: 1987).
- [16] S.V. Bobyr. *Non-equilibrium thermodynamics model for calculating diffusion fluxes under phase transformations in alloy steels*. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series, 66 (1), 28 (2021); <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-1-28-36>.
- [17] G. I. Silman. Carbon equivalents of elements in cast iron. MtOM, 1, 26(2002).
- [18] G. I. Silman. *Thermodynamic assessment of the influence of several alloying elements*. Materials Science and Production: Interuniversity. Sat. scientific tr. v. 3 (Bryansk: Publishing House BGITA, 2003).
- [19] S.V. Bobyr, P.V. Krot. *Nonequilibrium Thermodynamic Analysis of Diffusion Processes in the Steel - Carbon Thin Film Tribological System*. Material Science & Engineering International Journal, 6(1), 14 (2022); <https://doi.org/10.15406/mseij.2022.06.00174>.

S.V. Bobyr^{1,2}

Non-equilibrium analysis of the graphitization process in cast irons

¹Uppsala University, Angstrom Laboratory, Uppsala, Sweden, serhii.bobyr@kemi.uu.se

²Iron and Steel Institute of Z.I. Nekrasov, National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine, svbobyr07@gmail.com

A diffusion-vacancy mechanism has been developed that describes the process of graphitization of cast iron, and does not use the pressure of graphite on the matrix to explain the diffusion of iron. The values of thermodynamic forces and kinetic coefficients were calculated for the case of graphitization of a binary alloy of the Fe–C system with 2.5% C at 1100°C. It was established that under the conditions of a stationary flow of vacancies during the graphitization of cast iron in the solid phase, the concentration of vacancies at the γ -phase – graphite boundary is approximately 0.97723 times less than the concentration of vacancies in the γ -phase. An assessment was made of the influence of alloying elements, using the example of chromium and silicon, on the graphitization of cast iron with 2.5% C. A thermodynamic parameter of graphitization was proposed that takes into account the influence of all alloying elements and characterizes the degree of stability of graphite under these conditions.

Keywords: thermodynamics, graphitization, cast iron, alloying elements, vacancies, diffusion.