

02.00.04 ЭЛК
К309

На правах рукописи

КАЧУРИНА Ольга Ивановна

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОД

Специальность 02.00.04 – "Физическая химия"

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск – 2001

Работа выполнена на кафедре физической химии Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель – доктор технических наук,
профессор Г.Г. Михайлов.

Научный консультант – кандидат технических наук,
доцент Б.И. Леонович.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Д.А. Мирзаев;

доктор химических наук,
профессор О.И. Бухтояров.

Ведущее предприятие – ОАО «Научно-исследовательский институт
металлургии» г. Челябинск.

Защита состоится 20 июня 2001 г., в 14.00,
на заседании диссертационного совета Д 212. 298. 04
при Южно-Уральском государственном университете
по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76, ЮУрГУ,
Ученый совет университета, тел. (3512) 39-91-23, факс 39-97-44.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан 18 мая 2001 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



Б.Р. Гельчинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Основой промышленных сталей и сплавов являются многокомпонентные системы, диаграммы состояния которых известны полностью лишь в редких случаях. К числу неисследованных или недостаточно исследованных относятся около половины тройных систем M_1-M_2-C , образованных d -металлами III – VII групп и группы железа.

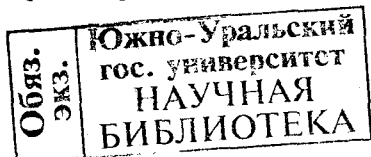
Современная стратегия построения диаграмм состояния n -компонентных систем включает четыре направления:

- 1) физико-теоретическое, заключающееся в создании и развитии физических моделей фаз различных типов: неупорядоченные растворы, растворы с ближним и дальним порядком для сплавов замещения и внедрения, содержащих много подрешеток;
- 2) термодинамический расчет диаграмм состояния инвариантных для широкого класса физических моделей фаз;
- 3) информационное обеспечение, в основу которого положены банки данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям сплавов;
- 4) повышение информативности и точности эксперимента, что позволит уменьшить число экспериментально исследуемых сплавов.

Наличие большого числа моделей математического описания различных равновесных фаз в большинстве случаев не позволяет применять константы и параметры, хорошо описывающие поведение элементов по одной модели, при образовании этими элементами с другими элементами фаз иного типа. Возникают и дополнительные трудности: какой модели отдать предпочтение, каким образом их можно состыковать и какие параметры использовать.

При расчетах металлургических равновесных систем и термодинамическом описании поведения примесных элементов в железе обычно используется метод Вагнера. Использование параметров взаимодействия приводит к удобному аналитическому описанию свойств многокомпонентных фаз. Однако его достоверность ограничена малым содержанием элементов и небольшим температурным интервалом. Поэтому весьма актуальной представляется задача разработки и использования таких термодинамических моделей, которые бы адекватно описывали равновесие фаз различного типа. При этом важной является задача разработки единых принципов термодинамического анализа фазовых равновесий, реализующихся во всем интервале температур, и построения диаграмм состояния для анализа последовательности образования фаз в реальных металлургических системах.

Поэтому статистико-термодинамические модели растворов внедрения, основанные на полиномиальном представлении коэффициентов активности элементов, позволяют значительно расширить температурно-концентрационный интервал их применимости при расчете фазовых равновесий в металлургических системах.



Целью работы являются расчет по единой модели диаграмм состояния железоуглеродистых сплавов, содержащих хром и титан, анализ фазовых равновесий в этих системах, проверка расчета на структурно-чувствительном свойстве и решение на этой основе конкретной задачи оптимизации состава реальных сплавов для увеличения их прочностных характеристик. В связи с этим были поставлены следующие задачи.

1. Выбор модели, уточнение и расчет параметров модели, необходимых и достаточных для описания двойных диаграмм состояния.
2. Определение недостающих параметров модели в тройных системах по экспериментальным данным.
3. Расчет координат линий фазовых равновесий и построение диаграмм состояния частных систем во всем интервале температур твердо- и жидкофазных превращений.
4. Использование результатов термодинамического анализа и расчетов для прогнозирования оптимальных составов, обеспечивающих получение необходимых свойств.

Научная новизна. Сплавы системы железо-легирующий элемент-углерод обладают комплексом уникальных свойств, обусловленных наличием легированной металлической матрицы и распределенных в ней карбидных включений. К настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе имеется достаточно сведений по расчету двойных и тройных диаграмм состояния углеродсодержащих сплавов, имеющих прикладное значение. Однако имеющиеся в литературе сведения часто несопоставимы вследствие противоречивости исходных данных и использования при расчетах различных термодинамических моделей.

В настоящей работе при расчете фазовых равновесий в многокомпонентных сплавах использована подрешеточная модель. В рамках этой модели вакансии в подрешетке внедрения рассматриваются как дополнительный «компонент» системы. Эта модель применима и к системам с одной подрешеткой, так как легко трансформируется при отсутствии второй подрешетки в полином Федлиха-Кистера.

Применительно к настоящему исследованию разработан алгоритм расчета химического состава металла, карбидных фаз и их количественного соотношения на основе изотермических сечений и политермических поверхностей растворимости компонентов в легированных расплавах на основе единой модели. С использованием этого алгоритма были рассчитаны фазовые равновесия в системах Fe-C, Ti-C, Cr-C, Fe-Ti, Fe-Cr, Fe-Cr-C, Fe-Ti-C.

Использование большого количества экспериментального материала позволило уточнить или получить новые уравнения температурной зависимости энергии Гиббса образования ряда карбидов, что в значительной степени улучшает достоверность расчетных диаграмм. На основе рассчитанных равновесий в системе Fe-Cr-C была изучена зависимость износостойкости от состава сплава

с различными карбидными составляющими и предложены оптимальные составы хромосодержащих чугунов.

Практическая ценность работы. Диаграммы состояния многокомпонентных систем, построенные с использованием термодинамических моделей и экспериментальных данных, имеют большое прикладное значение и в сочетании с диаграммами состав – свойство являются основой современной теории легирования и создания сплавов с заданными эксплуатационными характеристиками. Кроме того, информация о фазовом составе сложнолегированных сплавов и температурах начала и конца различных фазовых превращений позволяет обоснованно подходить к выбору технологических режимов получения и последующей обработки сплавов.

Публикации и апробации работы. Основные результаты, полученные в диссертации, опубликованы в 6 статьях. Материалы диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях: V Всесоюзное Совещание «Диаграммы состояния металлических систем», Москва, 1989 г., VII Всесоюзная и VIII, IX Международные научно-технические конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали», Челябинск, 1990, 1992, 1995 г.; 5 Российский семинар «Компьютерное моделирование расплавов и стек». Получено 2 патента № 2087580 от 20.08.97 и № 2093600 от 20.10.97 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 8 глав, выводов и списка литературы из 122 наименований. Работа содержит 124 страницы основного текста, 34 рисунка и 44 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Термодинамическая модель и методика расчета

Для расплавов металлов и стехиометрических фаз типа $(A,B)_a(C,D)_z$ использована модель регулярного раствора, которая может быть применима к системам $M_1 - M_2 - C$, содержащим одно растворенное вещество (M_2), образующее растворы замещения, и одно вещество (C), образующее растворы внедрения. Раствор внедрения может быть представлен состоящим из двух субрешеток. Одна из них полностью заполнена основным элементом и любым замещающим растворенным элементом. Другая субрешетка только частично заполнена растворенным элементом, образующим раствор внедрения. Таким образом, вакансии (v) в подрешетке внедрения рассматриваются как дополнительный компонент системы, а вся система, содержащая основной элемент M_1 , замещающую добавку M_2 и добавку C , образующую раствор внедрения, может считаться стехиометрической фазой $(M_1, M_2)_a(C, v)_z$.

Молярная свободная энергия четырехкомпонентного сплава, в котором атомы M_1 и M_2 образуют растворы замещения, а углерод C и вакансии v – растворы внедрения, выражается уравнением

$$\begin{aligned}
 G_m = & y_{M1}y_v G_{M1v}^0 + y_{M2}y_v G_{M2v}^0 + y_{M1}y_C G_{M1C}^0 + y_{M2}y_C G_{M2C}^0 + \\
 & + RT[a(y_{M1} \ln y_{M1} + y_{M2} \ln y_{M2}) + z(y_C \ln y_C + y_v \ln y_v)] + \\
 & + y_{M1}y_{M2}y_C {}^0L_{M1M2}^C + y_{M1}y_{M2}y_C {}^1L_{M1M2}^C (y_{M1} - y_{M2}) + \\
 & + y_{M1}y_{M2}y_v {}^0L_{M1M2}^v + y_{M1}y_{M2}y_v {}^1L_{M1M2}^v (y_{M1} - y_{M2}) + \\
 & + y_{M2}y_C y_v {}^0L_{Cv}^{M2} + y_{M1}y_C y_v {}^0L_{Cv}^{M1} + y_{M1}y_{M2}y_C y_v {}^1L_{Cv}^{M1M2},
 \end{aligned} \quad (1)$$

в котором y_i - молярные доли, пересчитанные с учетом вакансий, таковы:

$$y_C = \frac{a}{z} \cdot \frac{x_C}{1-x_C}, \quad y_{M1} = \frac{x_{M1}}{1-x_C}, \quad y_{M2} = \frac{x_{M2}}{1-x_C};$$

a и z - числа межузельных промежутков и узлов решетки (a/z - число мест, где могут находиться атомы внедрения, на одно место, где находится атом замещения). Для аустенита $a = z = 1$, для феррита $a = 1, z = 3$; x_i - молярные доли компонентов раствора; G_{ij}^0 - энергия Гиббса гипотетического стандартного состояния бинарного сплава; R и T - универсальная газовая постоянная и абсолютная температура; ${}^0L_{ij}^k$ и ${}^1L_{ij}^k$ - параметры термодинамической модели, характеризующие взаимодействие k -го компонента с подрешеткой, образованной компонентами i и j .

Парциальные молярные свободные энергии \bar{G}_i компонентов тройного металлического раствора определяются такими выражениями:

$$\begin{aligned}
 \bar{G}_{M1} = & G_{M1v}^0 - y_{M1}y_C(G_{M2C}^0 - G_{M2v}^0 - G_{M1C}^0 + G_{M1v}^0) + \\
 & + RT(a \ln y_{M1} + z \ln y_v) + (y_{M1} + y_v - 2y_{M1}y_v) \cdot (y_{M2} {}^0L_{M1M2}^v + y_C {}^0L_{Cv}^{M1}) + \\
 & + y_{M2}y_C \cdot (y_{M1} + y_v - 3y_{M1}y_v) {}^0L_{Cv}^{M1M2} + y_{M1}y_{M2} \cdot (y_{M1} - y_{M2}) {}^1L_{M1M2}^v + \\
 & + y_{M2}y_C [{}^0L_{M1M2}^C (1 - 2y_{M1}) + {}^0L_{Cv}^{M2} (1 - 2y_v)] - y_{M2}^2 (y_C {}^1L_{M1M2}^C + y_v {}^1L_{M1M2}^v) + \\
 & + y_{M1}y_{M2} (6y_{M2} - 1) (y_C {}^1L_{M1M2}^C + y_v {}^1L_{M1M2}^v);
 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 \bar{G}_{M2} = & G_{M2v}^0 - y_{M2}y_C(G_{M1C}^0 - G_{M2C}^0 - G_{M1v}^0 + G_{M2v}^0) + \\
 & + RT(a \ln y_{M2} + z \ln y_v) + (y_{M2} + y_v - 2y_{M2}y_v) \cdot (y_{M1} {}^0L_{M1M2}^v + y_C {}^0L_{Cv}^{M2}) + \\
 & + y_{M1}y_C \cdot (y_{M2} + y_v - 3y_{M2}y_v) {}^0L_{Cv}^{M1M2} + y_{M1}y_{M2} \cdot (y_{M1} - y_{M2}) {}^1L_{M1M2}^v + \\
 & + y_{M1}y_C [{}^0L_{M1M2}^C (1 - 2y_{M2}) + {}^0L_{Cv}^{M1} (1 - 2y_v)] - y_{M1}^2 (y_C {}^1L_{M1M2}^C + y_v {}^1L_{M1M2}^v) + \\
 & + y_{M1}y_{M2} (1 - 6y_{M1}) (y_C {}^1L_{M1M2}^C + y_v {}^1L_{M1M2}^v);
 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 \bar{G}_C = & y_{M2}(G_{M2C}^0 - G_{M2v}^0) + y_{M1}(G_{M1C}^0 - G_{M1v}^0) + zRT(\ln y_C - \ln y_v) + \\
 & + y_{M1}y_{M2} \cdot ({}^0L_{M1M2}^C - {}^0L_{M1M2}^v) - (y_C - y_v) \cdot (y_{M2} {}^0L_{Cv}^{M2} + y_{M1} {}^0L_{Cv}^{M1}) - \\
 & - y_{M1}y_{M2} (y_C - y_v) {}^0L_{Cv}^{M1M2} + y_{M1}y_{M2} (1 - 2y_{M2}) ({}^1L_{M1M2}^C - {}^1L_{M1M2}^v).
 \end{aligned} \quad (4)$$

При расчете координат линий двухфазных равновесий, границы которых определяют одно- и трехфазные области, решали систему нелинейных уравнений:

$$\bar{G}_i^k = \bar{G}_i^m + \Delta_{ir} G_i^0 (k \rightarrow m), \quad (i = M_1, M_2, C), \quad (5)$$

где $\Delta_{ir} G_i^0 (k \rightarrow m)$ – стандартное изменение энергии Гиббса при фазовом переходе i -го компонента. Систему уравнений (5) приводили к виду:

$$A(j) = \bar{G}_i^k - \bar{G}_i^m - \Delta G_i (k \rightarrow m) = 0, \quad (j = 1, 2, 3) \quad (6)$$

и решали методом Ньютона-Рафсона.

Система железо–хром–углерод

Особенностью этой системы является образование карбидов $(Fe, Cr)_3C$, $(Fe, Cr)_7C_3$ и $(Fe, Cr)_{23}C_6$, которые в дальнейшем обозначаются M_3C , M_7C_3 и $M_{23}C_6$.

При термодинамическом описании хромзамещенных карбидов $(Fe, Cr)_bC$, равновесных с аустенитом или ферритом, была принята модель совершенных ионных растворов

$$G_m = x_{Fe} G_{Fe_bC}^0 + x_{Cr} G_{Cr_bC}^0 + bRT(x_{Fe} \ln x_{Fe} + x_{Cr} \ln x_{Cr}). \quad (7)$$

Тогда условия равновесия между карбидом и аустенитом или ферритом могут быть записаны в виде следующей системы уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \bar{G}_C + b\bar{G}_{Fe} &= \bar{G}_{Fe_bC} = G_{Fe_bC}^0 + bRT \ln x_{Fe}, \\ \bar{G}_C + b\bar{G}_{Cr} &= \bar{G}_{Cr_bC} = G_{Cr_bC}^0 + bRT \ln x_{Cr}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где x_{Cr} , x_{Fe} – ионные доли хрома и железа в твердом растворе изоморфнозамещенных карбидов. Совместное решение систем уравнений (2,3,4) и (8) дает возможность определить составы металла и равновесного с ним сложного карбида и построить изотермические сечения для системы Fe–Cr–C при различных температурах.

С целью получения согласованных результатов расчета в эксперимента была проведена оптимизация значений свободных энергий образования карбидов хрома и железа. При найденных значениях $\Delta_f G^0$ образования карбидов проводили проверку адекватности результатов расчета по имеющимся экспериментальным данным распределения хрома между металлической матрицей и карбидной фазой при температурах 700, 870 и 1000°C.

Термодинамические параметры системы Fe–Cr–C и изменение стандартной энергии Гиббса при образовании карбидов хрома и железа приведены в табл.1. Результаты расчета изотермических сечений при 700 и 1000°C представлены на рис.1. Здесь же приводится сопоставление расчетной кривой и экспериментальных данных распределения хрома между ферритом, аустенитом и карбидами M_7C_3 и $M_{23}C_6$.

Температурная зависимость параметров, стандартного изменения энергии Гиббса образования фаз и фазовых переходов

Фаза	Значение параметра, Дж/моль
Феррит (α)	${}^0L_{Fe}^{Fe} = 0; \quad {}^0L_{Cv}^{Ti} = -388000 + 64,6 \cdot T; \quad {}^0L_{Cv}^{Cr} = 0; \quad {}^0L_{FeTi}^{Cr} = 0;$ ${}^0L_{FeTi}^{v} = -102000 + 35,048 \cdot T; \quad {}^0L_{FeCr}^{Cr} = {}^0L_{FeCr}^{Cp} = 25104 - 10,46T;$ $({}^0G_C - G_C^{Cp})_{Fe} = 105491,5 - 38,94 \cdot T; \quad ({}^0G_C - G_C^{Cp})_{Ti} = 146855 - 14,044 \cdot T;$ $({}^0G_C - G_C^{Cp})_{Cr} = 115561,0 - 69,00T;$ $G_{Fev}^0 - G_{Fev}^{0y} = -10398,542 + 20,199T - 12,741 \cdot 10^3 T^2 + 26,18 \cdot 10^{-7} T^3;$ $G_{Crv}^0 - G_{Crv}^{0y} = -10460 - 0,6278T$
Аустенит (γ)	${}^0L_{Cv}^{Fe} = -21058 - 11,581 \cdot T; \quad {}^0L_{Cv}^{Ti} = 20000; \quad {}^1L_{Cv}^{Ti} = -173640; \quad {}^0L_{Cv}^{Cr} = 0;$ ${}^0L_{FeCr}^{Cr} = {}^0L_{FeCr}^{Cp} = 7112,8 - 6,276 \cdot T; \quad {}^0L_{FeTi}^{v} = -93210 + 31,85 \cdot T;$ ${}^0L_{FeTi}^{Cr} = -450000; \quad {}^1L_{FeTi}^{Cr} = 40000;$ $({}^0G_C - G_C^{Cp})_{Fe} = 66392,3 - 6,794 \cdot T; \quad ({}^0G_C - G_C^{Cp})_{Ti} = -230670 + 11,058 \cdot T;$ $({}^0G_C - G_C^{Cp})_{Cr} = -183952 + 110,36 \cdot T;$ $G_{Fev}^{0y} - G_{Fev}^{0l} = 14754,134 - 8,202 \cdot T; \quad G_{Tiv}^{0y} - G_{Tiv}^{0l} = 17238 - 12,14 \cdot T$
Жидкость (l)	${}^0L_{Cv}^{Fe} = -25293,03 - 9,7445 \cdot T; \quad {}^0L_{Cv}^{Cr} = -44890,47 - 28,483 \cdot T;$ ${}^0L_{Cv}^{Ti} = -177100 - 22,384 \cdot T; \quad {}^1L_{Cv}^{Ti} = -95400 + 48,12 \cdot T; \quad {}^0L_{FeTi}^{Cr} = -62000;$ ${}^0L_{FeTi}^{v} = -148000 + 53,5 \cdot T; \quad {}^0L_{FeCr}^{Cr} = {}^0L_{FeCr}^{Cp} = 20794,50 - 10,460 \cdot T;$ $({}^0G_C - G_C^{Cp})_{Fe} = 42924,50 - 3,5756 \cdot T; \quad ({}^0G_C - G_C^{Cp})_{Ti} = -114220 - 27,196 \cdot T;$ $({}^0G_C - G_C^{Cp})_{Cr} = 58186,72 - 25,622 \cdot T;$ $G_{Tiv}^{0a} - G_{Tiv}^{0l} = -20585 - 12,133 \cdot T; \quad G_{Crv}^{0l} - G_{Crv}^{0y} = 7740,00 - 8,996 \cdot T$
Fe ₃ Ti	${}^0G_{Fe_3Ti} - 2{}^0G_{Fe}^{\alpha} - {}^0G_{Ti}^{\alpha} = -43000 - 625,04 \cdot T + 82,5568 \cdot T \cdot \ln T$
Жарбицы	$3Fe^{\gamma} + C^{Cp} = Fe_3C; \quad \Delta_f G_T^0 = 39240,109 - 194,829T + 22,606 \ln T;$ $3Cr^{\alpha} + C^{Cp} = Cr_3C; \quad \Delta_f G_T^0 = 43948 - 76T;$ $7Fe^{\alpha} + 3C^{Cp} = Fe_7C_3; \quad \Delta_f G_T^0 = 109840 - 80T;$ $7Cr^{\alpha} + 3C^{Cp} = Cr_7C_3; \quad \Delta_f G_T^0 = 5370 - 136,043T;$ $23Fe^{\alpha} + 6C^{Cp} = Fe_{23}C_6; \quad \Delta_f G_T^0 = 181445 - 132,647T;$ $23Cr^{\alpha} + 6C^{Cp} = Cr_{23}C_6; \quad \Delta_f G_T^0 = 2512 - 293,423T$

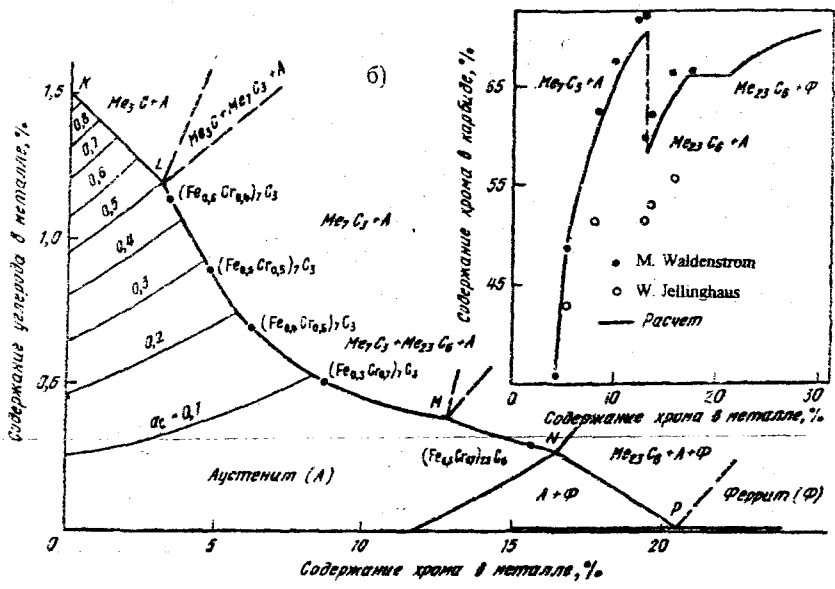
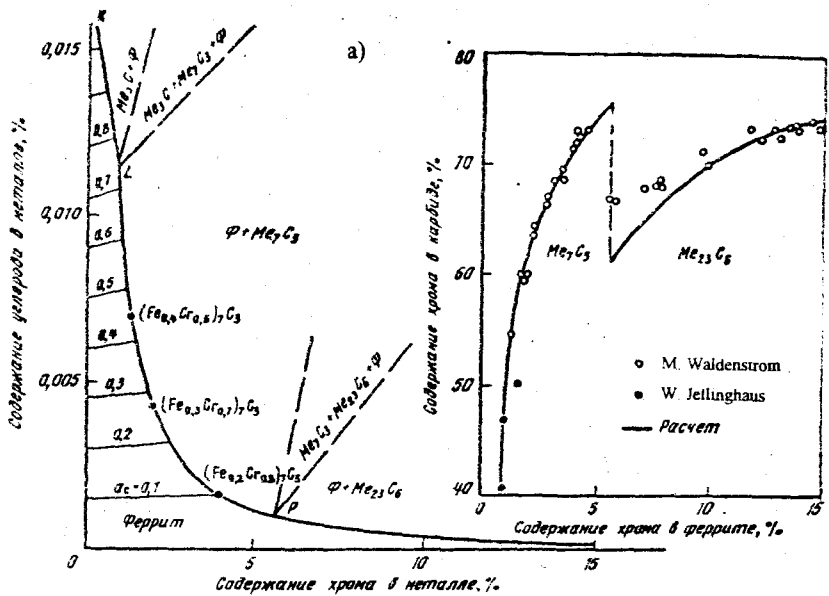


Рис. 1. Распределение хрома между металлом и карбидами и изотермические сечения фазовой диаграммы железо-хром-углерод:
 а) при 700°C, б) при 1000°C

Последовательность фазовых превращений в системе Fe-Cr-C при понижении температуры можно проанализировать на изотермических сечениях, образующих политермические поверхности двухфазных равновесий в интервале температур. Так, на рис.2а представлены изотермические сечения, рассчитанные для температур 1500...1323°C для всей совокупности сплавов этой системы. В сплавах с высоким содержанием углерода первично кристаллизующейся фазой будут сложные карбиды типа M_7C_3 с переменным содержанием железа и хрома. При низких содержаниях хрома в расплаве термодинамически возможно выделение графита, известное как графитизация чугунов. При понижении температуры политермы трехфазного равновесия ($Ж+M_7C_3+C^P$) смещаются в сторону низких содержаний хрома в расплаве.

При кристаллизации сплавов, близких по составу хромсодержащим сталям, вначале выделяется дельта-феррит (Φ). При дальнейшем снижении температуры первичные кристаллы дельта-феррита растворяются в жидкости ($Ж$) с образованием новой фазы - аустенита (A). При этом имеет место трехфазное моновариантное превращение $Ж + \Phi \rightarrow A$. Составы этих фаз при каждой температуре можно определить из приведенной диаграммы по координатам вершин перитектических треугольников ($Ж + A + \Phi$), образующих политермические поверхности двухфазных равновесий ($Ж + A$), ($\Phi + A$), ($\Phi + Ж$).

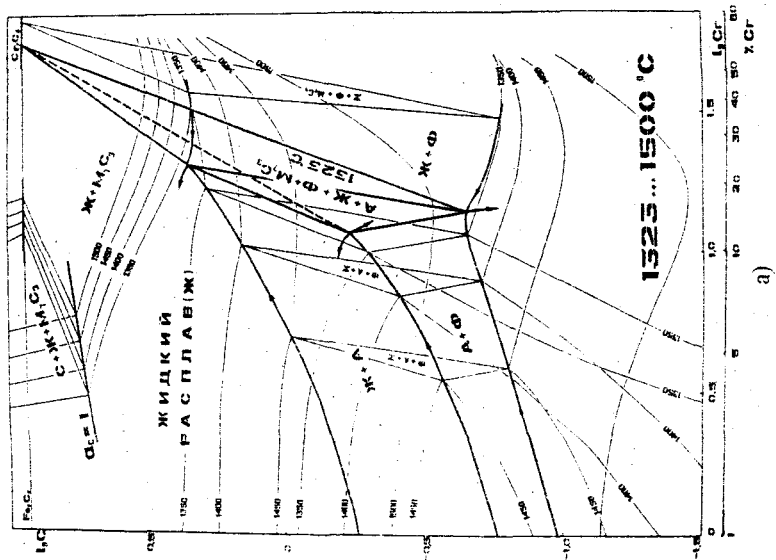
Кристаллизация высокохромистых сплавов протекает в два этапа: вначале из расплава выделяются первичные кристаллы феррита ($Ж \rightarrow \Phi$), а дальнейшая кристаллизация связана с эвтектическим превращением ($Ж \rightarrow \Phi + M_7C_3$). Особенностью данного интервала температур является неинвариантное перитектическое превращение при 1323°C. Растворение первичных кристаллов феррита в жидкости при этой температуре приводит к образованию аустенита и карбида $Ж + \Phi \leftrightarrow A + M_7C_3$.

Комплекс равновесных фаз, образующихся в интервале температур 1300...1150°C, представлен на рис. 2б. При этих температурах имеют место более сложные взаимодействия. При кристаллизации сплавов, соответствующих по составу хромсодержащим сталям (до 15% Cr), термодинамически устойчивой фазой является аустенит.

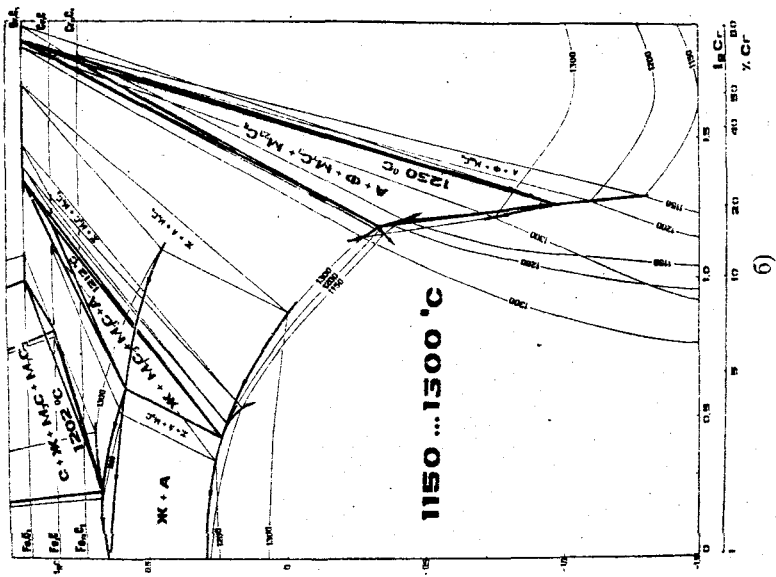
В случае высокоуглеродистых расплавов устойчивым при охлаждении становится хромзамещенный цементит M_3C . Последний с ранее образовавшимся карбидом M_7C_3 участвует в моновариантных трехфазных превращениях ($C^P + Ж \rightarrow M_7C_3$), ($Ж + M_7C_3 \rightarrow M_3C$), ($Ж \rightarrow M_3C + C^P$). Эти трехфазные равновесия при температуре 1202°C образуют плоскость неинвариантного четырехфазного равновесия $Ж + M_7C_3 \leftrightarrow M_3C + C^P$.

На рис.3 представлена политермическая поверхность растворимости углерода в железохромовых сплавах в интервале температур 1100 ... 700°C.

На основании результатов расчета определены все неинвариантные превращения и построены политермические разрезы диаграммы состояния Fe-Cr-C для сплавов с содержанием 20% Cr и 2% C (рис.4), которые позволяют провести анализ последовательности фазовых превращений в этих сплавах.



а)



б)

Рис.2. Политермические поверхности в системе Fe-C: а) в интервале 1500... 1323°C, б) в интервале 1300... 1150°C

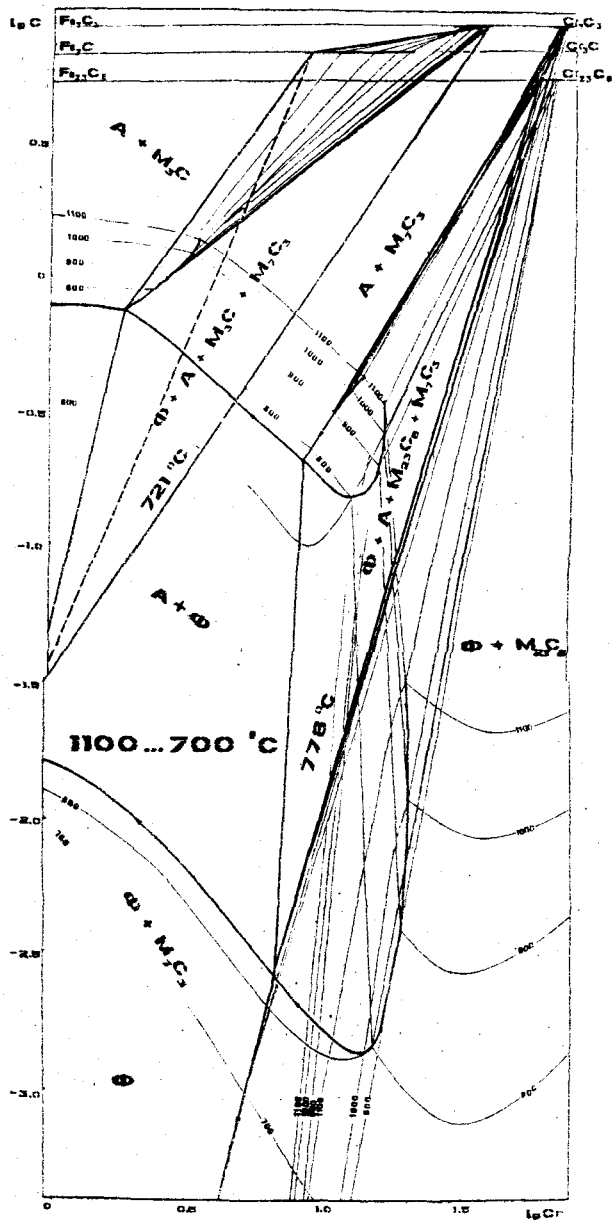


Рис. 3. Политермические поверхности в системе Fe-Cr-C в температурном интервале 1100 ... 700°C

Система железо–титан–углерод

После обобщения параметров взаимодействия двойных систем и согласовании расчета с последними экспериментальными данными для двойных сплавов были рассчитаны координаты политермических поверхностей растворимости системы Fe–Ti–C. При этом учитывалось образование в качестве неметаллической фазы нестехиометрического карбида TiC_v с широкой областью гомогенности. Значение v изменяется в пределах от 0,48 до 0,988 и определяется температурой и содержанием углерода и титана в металлической матрице. В сплавах с достаточно высоким содержанием титана реализуется равновесие с интерметаллидом Fe_2Ti .

Температурно-зависимые параметры гомогенных фаз, найденные из анализа равновесий в бинарных и тройных системах, а также величины изменения свободной энергии фазовых переходов элементов приведены в табл. I.

Совокупность изотермических сечений в интервале температур 1500...1470°C представлены на рис. 5а в виде политермических поверхностей. При охлаждении железотитановых расплавов с низким содержанием титана вначале выделяется дельта-феррит. При температуре 1500°C изотермы ограничивают лишь одну двухфазную область (Ж + Ф). При снижении температуры первичные кристаллы дельта-феррита растворяются в жидкости с образованием новой фазы – аустенита (А). При этом имеет место трехфазное моновариантное превращение $Ж + Ф \rightarrow А$. Составы этих фаз при каждой температуре можно определить по координатам вершин перитектических треугольников (Ж+А+Ф), образующих политермические поверхности двухфазных равновесий: (Ж + А), (Ф + А), (Ф + Ж). Особенностью данного интервала температур является невариантное перитектическое превращение при 1468°C: растворение первичных кристаллов феррита в жидкости приводит к образованию аустенита и карбида титана, $Ж + Ф \leftrightarrow А + TiC_{0,872}$.

Комплекс равновесных фаз, образующихся в интервале температур 1460...800°C, представлен на рис. 5б. В системах с низким содержанием углерода в равновесии находятся аустенит и феррит. При понижении температуры составы равновесных фаз в соответствии с политермами трехфазного равновесия $А \rightarrow Ф + TiC_v$ смещаются в область низких содержаний углерода и титана. При этом показатель нестехиометрии в равновесной карбидной фазе в интервале от 1460° до 1100°C уменьшается с 0,872 до 0,852, а далее, при охлаждении до 800°C, увеличивается до 0,958.

При высоком содержании углерода в расплаве возможно выделение графита. Политермы трехфазного равновесия (Ж + $C_{гp}$ + TiC_v) при охлаждении смещаются в сторону низких содержаний титана в расплаве. Трехфазным равновесиям (Ж + А + TiC_v), (Ж + $C_{гp}$ + TiC_v) и (Ж + $C_{гp}$ + А) при 1154°C соответствует плоскость четырехфазного равновесия (Ж + $C_{гp}$ + А + TiC_v).

В области составов с большим содержанием титана и низким содержанием углерода возможна реализация трехфазного равновесия $Ф \rightarrow Fe_2Ti + TiC_v$.

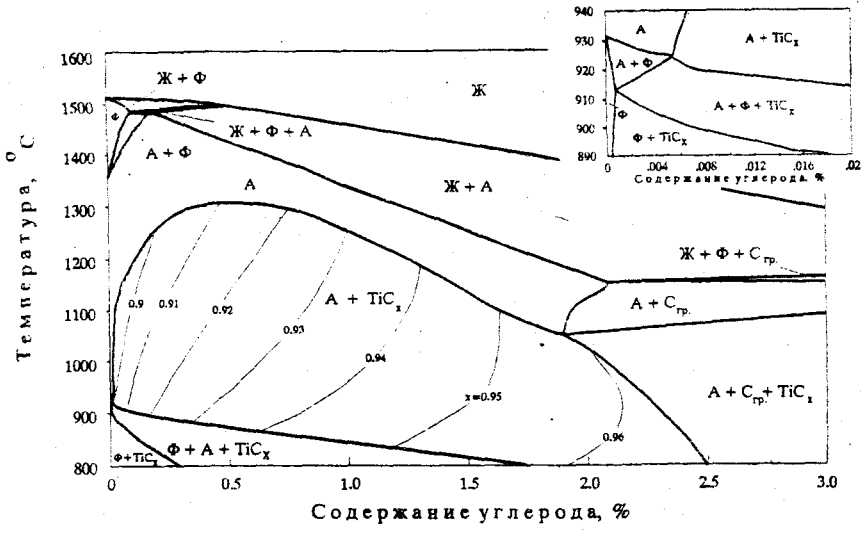
При использовании полученных данных возможно построение политермических разрезов при заданных концентрациях легирующего элемента. Так, на рис.6 представлены политермические разрезы тройной системы Fe-Ti-C при содержании титана 0,1 и 0,5%. Превращение $\Phi \rightarrow A$ при легировании титаном возможно при более высоких содержаниях углерода; при этом сплавы с малым содержанием углерода сохраняют ферритную структуру до точки кристаллизации. Титан приводит к замыканию γ -области на основе железа, стабилизируя α -фазу. Но, с другой стороны, исчезновение γ -области сопровождается появлением карбида титана и увеличением его содержания, то есть две металлические фазы с гцк-структурой замещают одна другую. Линии с постоянным коэффициентом нестехиометрии карбида титана, равновесном с аустенитом, приведены для широкой области двухфазного равновесия ($A+TiC_v$) на рис. 6а.

Оптимизация составов хромистых чугунов и эксплуатационных характеристик изделий из них

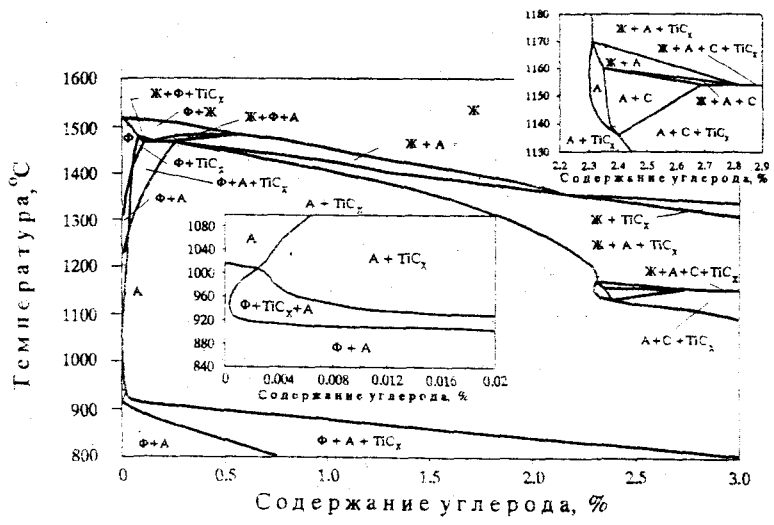
Белые износостойкие чугуны – это сложнлегированные многокомпонентные сплавы, разнообразные по структуре и свойствам. Они представляют собой отдельную группу сплавов, при кристаллизации которых формируется карбидная фаза. Именно она определяет свойства белых износостойких чугунов и, в то же время, создает трудности при производстве, обработке и эксплуатации деталей из этих сплавов. Успех в применении этих чугунов определяется обоснованностью выбора состава, технологии выплавки, характера термообработки с учетом предполагаемых условий эксплуатации.

В прокатных цехах металлургических предприятий (в частности ОАО «ЗМЗ») остро стоит проблема стойкости привалковой арматуры. Из-за плохой стойкости пропусков, роликов, проводок большое количество металла бракуется на дальнейшем переделе. Основными причинами выхода из строя и необходимости замены привалковой арматуры являются: трещины термоусталостного типа; ухудшение поверхности за счет выкрашивания под влиянием совместных механических и термических напряжений; образование вмятин на поверхности при попадании посторонних предметов на полосу либо при холодных или загнутых концах полосы; износ, вызываемый твердыми оксидами на поверхности прокатываемого металла.

Хром является главным легирующим элементом для белых износостойких чугунов. Карбиды хрома имеют значительно более высокую твердость, чем легированный хромом цементит, что и сказывается на износостойкости. Морфологические особенности структуры износостойких белых чугунов с содержанием хрома до 9% и обычного белого чугуна аналогичны, потому что ведущей фазой эвтектической кристаллизации является легированный хромом цементит. Механические свойства чугунов с карбидами цементитного типа в значительной степени определяются хрупкостью цементита.



а)



б)

Рис. 6. Политермические разрезы системы Fe-Ti-C: а) с содержанием 0,1% Ti; б) с содержанием 0,5% Ti.

Кристаллизация с образованием карбидов $(Fe,Cr)_7C_3$ резко изменяет структуру чугуна. Аустенитно-карбидная эвтектика имеет скелетное строение, где матрицей является аустенит. Такую структуру – разветвленный карбид в аустените можно рассматривать как естественный композиционный материал. Такая эвтектика определяет скачкообразное изменение свойств чугунов с содержанием 10...12% Cr. Количество и состав карбидной фазы – один из главных факторов, определяющих износостойкость.

Исследование износостойкости железоуглеродистых сплавов, легированных хромом

Для получения сплавов, легированных хромом, с оптимальными характеристиками износостойкости и химическим составом, использовали результаты расчета изотермического сечения системы Fe–Cr–C при 1000°C (рис.7). Эта температура наиболее часто используется при закалке хромистых сталей. Изотермическая кривая KLMNP растворимости хрома и углерода в аустените и феррите определяет составы металла, находящегося в равновесии с одной из карбидных фаз переменного состава M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$. Точки L и M определяют составы сплава, равновесного с двумя карбидными фазами. При содержании углерода выше его растворимости в сплаве (линия NP) реализуется трехфазное равновесие $A + \Phi + M_{23}C_6$.

Результаты термодинамического анализа системы Fe–Cr–C позволяют выбрать для исследования составы композиций, в которых содержится определенное количество структурных составляющих. Линия KLMNP соответствует равновесному составу твердого раствора с сопряженной карбидной фазой. Если шихтовать составы, соответствующие этой линии, то при 1273K они будут представлять собой гомогенный твердый раствор, который можно сохранить при закалке. Фигуративные точки на линии KLMNP определяют также составы матрицы в сплавах, содержащих карбидную фазу. Нижняя пунктирная линия характеризует составы сплавов, содержащих 10% (верхняя – 20%) карбидной фазы и матрицу состава линии KLMNP.

Для проверки правильности выбора оптимальных составов были выплавлены образцы, состав которых соответствует точкам на рис.7 (по 3 плавки для каждого состава). Испытание образцов на износостойкость проводились на специальной шлифовальной силовизмерительной установке электронно-механического типа. В основе эксперимента лежит измерение удельной работы износа, вычисляемой как отношение общей работы трения к убыли массы образца:

$$a = \frac{F l}{\Delta m} = \frac{A}{\Delta m}, \quad (9)$$

где F – сила трения, Н; l – длина пути трения, м. Δm – потеря массы шлифуемого образца, мг.

Работа трения определялась по площади диаграммы трения.

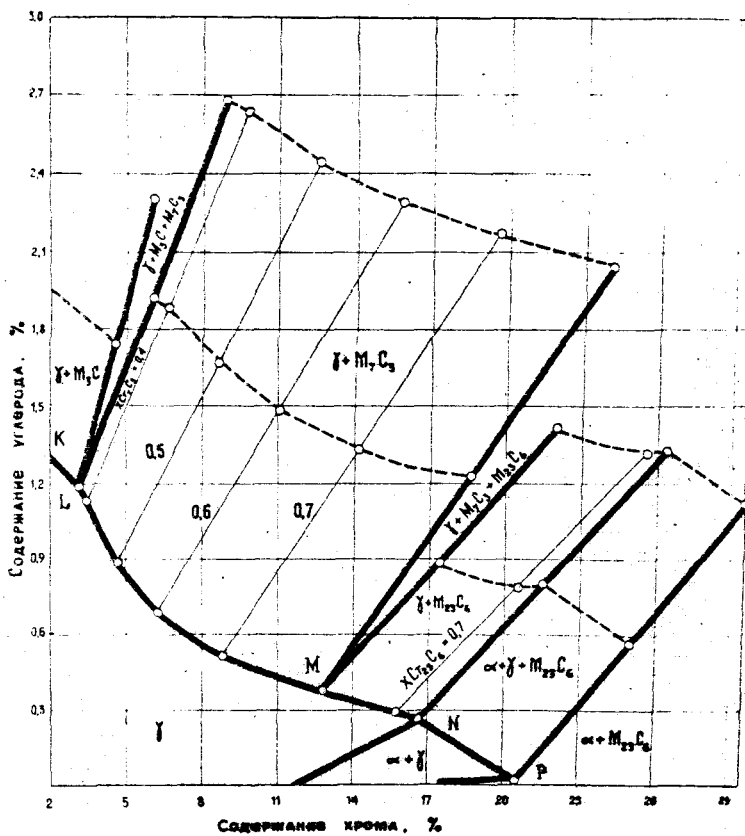


Рис. 7. Изотермическое сечение системы Fe-Cr-C при 1273K

$$A = \delta P_i, \quad (10)$$

где P_i – площадь диаграммной ленты, которую определяют взвешиванием, мг;
 δ – коэффициент пропорциональности, Дж/мг.

Коэффициент δ может быть найден по величине работы A , производимой известной силой F_0 на пути l_0 , из соотношения $\delta = (F_0 l_0) / P_0$. Величина δ меняется при изменении условий трения, а в случае их постоянства достаточно стабильна: $(\Delta\delta/\delta) \cdot 100\% = 3\%$.

Результаты испытаний на износостойкость сплавов, соответствующих матрице с 10% карбида до и после термообработки, представлены на рис. 8 и в табл. 2. Четыре явных области на рис. 8 определяются структурными различиями, подтвержденными расчетом изотермического сечения. Как следует из приведенных данных, износостойкость и микротвердость связаны с составом карбидной фазы.

Таблица 2

Фазовый состав и износостойкость исследованных образцов

№ п.п.	Фазовый состав	Химический состав		Износостойкость, Дж/мг	
		% Cr	% C	до т/о	после т/о
1	γ_1	3,20	1,18	5,68	7,65
2	$(M_3C) + \gamma_1$	4,64	1,74	6,21	6,61
3	$(M_7C_3) + \gamma_1$	6,11	1,93	6,55	7,66
4	γ_2	3,50	1,13	5,69	5,78
5	$(Fe_{0,5}Cr_{0,4})_7C_3 + \gamma_2$	6,65	1,88	5,89	7,29
6	γ_3	4,75	0,89	5,46	6,14
7	$(Fe_{0,5}Cr_{0,5})_7C_3 + \gamma_3$	8,67	1,65	6,02	7,42
8	γ_4	6,30	0,69	5,62	5,74
9	$(Fe_{0,4}Cr_{0,6})_7C_3 + \gamma_4$	10,98	1,49	6,49	7,23
10	γ_5	8,80	0,51	6,44	5,34
11	$(Fe_{0,3}Cr_{0,7})_7C_3 + \gamma_5$	14,16	1,34	6,38	6,51
12	γ_6	12,80	0,38	7,20	6,06
13	$(M_7C_3) + \gamma_6$	18,61	1,23	7,71	6,61
14	$(M_{23}C_6) + \gamma_6$	17,41	0,89	7,20	6,54
15	γ_7	15,70	0,29	5,29	4,69
16	$(Fe_{0,3}Cr_{0,7})_{23}C_6 + \gamma_7$	20,59	0,79	7,97	5,24
17	γ_8	16,55	0,27	6,01	5,20
18	$(M_{23}C_6) + \gamma_8$	21,46	0,80	4,98	4,64
19	α	20,50	0,01	5,13	5,29
20	$(M_{23}C_6) + \alpha$	25,01	0,57	4,91	4,55

Здесь γ_i – сопряженный с карбидом аустенит определенного состава.

Для промышленного использования рекомендованы и запатентованы составы сплавов для изготовления привалковой арматуры и других изделий, работающих в условиях абразивного износа. Средняя стойкость опытных проводок, выплавленных для стана 280 прокатного цеха ОАО «ЗМЗ» с предложенным химическим составом, превысила в 4–8 раз стойкость серийных проводок, изготавливаемых из серого чугуна.

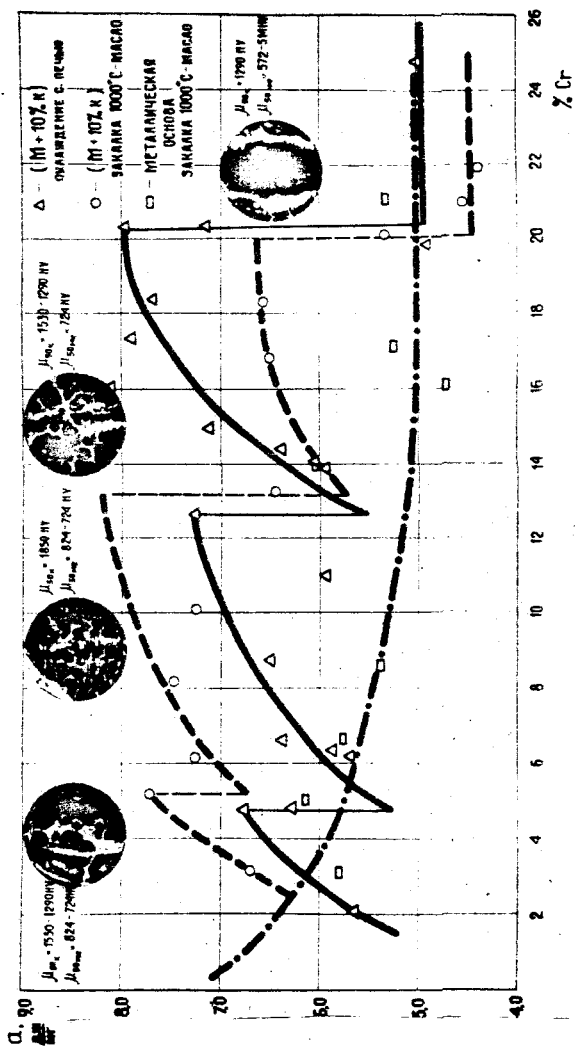


Рис. 8. Износостойкость и микротвердость сплавов Fe-Cr до и после термообработки

ВЫВОДЫ

1. С использованием подрешеточной модели регулярных металлических растворов Хиллберта-Стеффенсона и совершенных ионных растворов карбидов проведен термодинамический анализ фазовых равновесий в разнообразных системах: с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии и практически нерастворимыми друг в друге, с химическими соединениями постоянного состава и фазами с широкой областью гомогенности (Fe-C, Fe-Cr, Fe-Ti, Ti-Cr, Ti-C, Fe-Cr-C и Fe-Ti-C). Наблюдалось хорошее соответствие экспериментальных данных с результатами расчета.
2. Уточнены, оптимизированы и определены все параметры, необходимые для расчета двойных и тройных систем по используемой модели.
3. Определены концентрационные пределы двухфазных равновесий, составы фаз трехфазных моновариантных и четырехфазных неинвариантных равновесий. В частности, определено, что равновесие (Ж+А+Ф+ M₇C₃) устанавливается при температуре 1323°C, (А + Ф + M₇C₃ + M₂₃C₆) – при 1230°C, (Ж+А+M₃C + M₇C₃) – при 1212 °С, (Ж+С+M₃C+M₇C₃) – при 1202 °С, (Ж+С+А+M₃C) – при 1149 °С, (А+Ф+ M₇C₃ + M₂₃C₆) – при 776 °С, (А+Ф+ M₇C₃ + M₃C) – при 721°C. В системе Fe-Ti-C определено два неинвариантных равновесия: (Ж+А+Ф+TiC_{0,856}) – при 1468 °С, (Ж+А+С+TiC_{0,953}) – при 1154 °С.
4. Построены политермические поверхности растворимости углерода в железохромистых и железотитановых сплавах в широком интервале жидкофазного и твердофазного превращений, которые позволяют:
 - 1) определить составы и количественное соотношение равновесных фаз;
 - 2) проследить последовательность фазовых превращений;
 - 3) определить температуру неинвариантных равновесий и изменение показателя нестехиометрии ν равновесной карбидной фазы TiC _{ν} при охлаждении.
5. Построены политермические разрезы с заданным (6, 10, 20%Cr; 0,1, 0,5 %Ti; 2%С) содержанием одного из компонентов.
6. Получены и исследованы на износостойкость сплавы системы Fe-Cr-C, содержащие 10% равновесных карбидов. Результаты испытаний образцов позволили рекомендовать составы экономнолегированных сплавов, обеспечивающие высокие прочностные характеристики изделий.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Леонович Б.И., Качурина О.И. Термодинамическая устойчивость фаз в сплавах системы железо-хром-углерод // Диаграммы состояния металлических систем: Тез. докл. V Всесоюзного Совещания, Москва, 1989.
2. Леонович Б.И., Качурина О.И. Термодинамическая устойчивость и расчет соотношений равновесных фаз при охлаждении сплавов системы Fe-6%Cr-C // Физико-химические основы металлургических процессов: Тематич. сб. тр. – Челябинск: ЧГТУ, 1990. – С. 53–58.

3. Леонович Б.И., Качурина О.И., Михайлов Г.Г., Козырева Т.Д. Термическая устойчивость фаз в сплавах системы железо-хром-углерод // Известия вузов. Черная металлургия, 1991 – № 3. – С.4–7.

4. Качурина О.И., Леонович Б.И. Термодинамический расчет диаграмм состояния Me – C // Физико-химические основы металлургических процессов: Тематич. сб. тр. – Челябинск: ЧГТУ, 1992. – С. 68 – 74.

5. Качурина О.И., Леонович Б.И., Михайлов Г.Г., Серебряков В.Е. Термодинамический расчет диаграммы состояния Fe–Ti–C // Известия вузов. Черная металлургия, 1995.– № 6. – С.1–4.

6. Серебряков В.Е., Леонович Б.И., Ощепков Б.В., Качурина О.И. Разработка технологии выплавки экономнолегированных износостойких белых чугунов // Современные проблемы электрометаллургии стали: Тез. докл. IX международной конференции. – Челябинск: ЧГТУ, 1995.

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

ИД № 00200 от 28.09.99. Подписано в печать 15.05.2001. Формат
60x64 1/16. Печать офсетная. Усл.печ.л. 1,16. Уч.-изд.л. 1.
Тираж 100 экз. Заказ 135/225.

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.