

На правах рукописи



Созыкина Анна Сергеевна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ АУСТЕНИТИЗАЦИИ
И ЗАКАЛКЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТВЕРДОСТИ
ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ И ЧУГУНОВ
НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ
РАСЧЁТОВ**

Специальность 05.16.01 — «Металловедение
и термическая обработка металлов и сплавов»

Автореферат диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Челябинск

2018

Диссертация выполнена на кафедре материаловедения и физико-химии материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, доцент **Окишев Константин Юрьевич**.

Официальные оппоненты:

Филиппов Михаил Александрович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Металловедение» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»), г. Екатеринбург.

Емельшин Алексей Николаевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологий металлургии и литейных процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» (ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»), г. Магнитогорск.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук (ИМАШ УрО РАН), г. Екатеринбург.

Защита состоится 26 декабря 2018 г. в 14:00 в ауд. 1001, на заседании диссертационного совета Д212.298.01 при ФГАОУ ВО «ЮУрГУ(НИУ)» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «ЮУрГУ(НИУ)» и на сайте:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229801/sozykina-anna-sergeevna>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет. Тел. (351) 267-91-23.

e-mail: chac84@mail.ru

Автореферат разослан «___» 20___ г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
к.т.н., доцент



Шабурова Наталия Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Сплавы системы железо–хром–углерод с высоким содержанием хрома и углерода широко применяются в промышленности в качестве инструментальных, подшипниковых и др. сталей, а также износостойких чугунов. В этих сплавах содержатся специальные карбиды, которые и обеспечивают высокую износостойкость. Упрочняющей обработкой таких материалов является закалка с отпуском. При этом важной особенностью является сильная зависимость структуры и твёрдости сплава от температуры нагрева под закалку, обусловленная тем, что растворение специальных карбидов в аустените с ростом температуры обогащает последний углеродом и хромом, приводя к росту твёрдости образующегося при закалке мартенсита и одновременно к увеличению количества остаточного аустенита. Подбор составов сплавов и температурных режимов термической обработки, обеспечивающих оптимальную структуру и свойства, осуществляется опытным путём.

Известно, что долговечность деталей из износостойких сплавов системы железо–хром–углерод зависит от количества и типа карбидов хрома, состава и типа металлической матрицы, а также от условий эксплуатации. Часто хорошо зарекомендовавшие себя сплавы показывают меньшую стойкость при смене вида износа. И хотя имеется масса эмпирических данных о том, какие карбиды и составы матрицы обеспечивают лучшее сопротивление разным видам износа, но и до сих пор проводится множество исследований, направленных на разработку новых составов в зависимости от места предполагаемой работы изделия. Также существует производственная необходимость экспериментально подбирать температуру нагрева под закалку при колебании химического состава в пределах марочного.

Поэтому, как и во многих других областях металловедения, остро стоит проблема разработки методов прогнозирования структуры и свойств высококромистых сталей и чугунов, позволяющих сократить затраты на экспе-

риментальные исследования. С другой стороны, современный уровень развития термодинамики сплавов и кинетической теории фазовых превращений в сочетании с увеличившимися возможностями компьютерной техники даёт вполне реальные возможности решения этой проблемы.

Степень разработанности темы исследования. Единая методика прогнозирования структуры и твердости высокохромистых сплавов создана впервые. Однако отдельные аспекты, на которых она базируется, разрабатывались и ранее. В частности, термодинамическому описанию системы Fe–Cr–C были посвящены исследования Я. Андерссона; Б. Ли; Б.И. Леоновича и О.И. Качуриной; закономерности кинетики выделения (растворения) фаз впервые были разработаны К. Зинером и М. Хиллертом; теория ближнего упорядочения атомов в аустените рассмотрена в работах М.А. Штремеля; Д.А. Мирзаева и А.И. Баева.

Целью работы является разработка теоретически обоснованной методики прогнозирования фазового состава и твердости сплавов Fe–Cr–C с высоким содержанием хрома и углерода на основе термодинамических и кинетических расчетов.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи.

1. Разработать базовую методику расчёта фазового состава и твёрдости сплавов системы Fe–Cr–C после закалки от различных температур с использованием термодинамического моделирования.
2. Провести проверку разработанной методики путём сравнения с экспериментальными данными и расчётов составов сплавов с заданными требованиями к структуре и твёрдости.
3. Провести уточнение методики за счёт учёта длительности выдержки сплавов при аустенитизации с использованием методов кинетической теории фазовых превращений.

4. Оценить возможности уточнения методов расчёта с учётом эффектов ближнего упорядочения атомов в аустените и его влияния на мартенситное превращение при закалке сплавов.

Научная новизна.

1. В работе на основе классических подходов термодинамики и кинетической теории фазовых превращений разработана теоретически обоснованная методика расчёта фазового состава и твёрдости сплавов системы железо–хром–углерод в закалённом состоянии, способная предсказывать соотношение структурных составляющих (мартенсита, остаточного аустенита и карбидов) в зависимости от химического состава сплава, температуры и длительности нагрева под закалку. Выведены зависимости кинетических параметров растворения карбидной фазы $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ в аустените во время выдержки перед закалкой от состава сплава и температуры.

2. В рамках методики получена эмпирическая зависимость положения мартенситной точки от химического состава аустенита, применимая в том числе для высоких значений содержания углерода и хрома.

3. Экспериментально определен коэффициент распределения марганца между аустенитом и карбидами.

4. С учетом новых термодинамических данных построена уточнённая кинетическая модель ближнего упорядочения атомов внедрения и замещения в исследуемых сплавах. Изучено влияние ближнего упорядочения на мартенситную точку.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанная методика может быть использована для расчётного прогнозирования химических составов высокохромистых сплавов с заданными требованиями к структурному составу и твёрдости с целью значительно сократить затраты на экспериментальные исследования, а также для выбора оптимальных температур и выдержек при аустенитизации сплавов. В частности, с её помощью для ЗАО «Метаб» (г. Челябинск) были даны рекомендации по вы-

плавке экономнолегированных высокохромистых чугунов, о чём свидетельствует акт внедрения. Результаты работы могут быть использованы для дальнейшего совершенствования методов математического моделирования фазовых превращений в сплавах. Результаты работы внедрены в учебный процесс подготовки бакалавров и магистров по направлениям 22.03.02, 22.04.02 «Металлургия» и 22.03.01 «Материаловедение и технология материалов» в виде элементов учебных курсов.

Методология и методы исследования. В теоретической части работы для термодинамического моделирования использованы современные данные о термодинамике системы Fe–Cr–C, а для моделирования кинетики превращений — классические теоретические подходы и имеющиеся в литературе надёжные экспериментальные данные. В экспериментальной части работы использовались оптический микроскоп Olympus GX51, растровый электронный микроскоп с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа JEOL JSM-6460LV с микроанализатором химического состава, рентгеновский дифрактометр ДРОН-4, твердомер Роквелла TR-5014, термическое печное оборудование.

Положения, выносимые на защиту.

1. Теоретически обоснованная методика расчёта фазового состава и твёрдости сплавов системы Fe–Cr–C после закалки в зависимости от химического состава, температуры и длительности аустенитизации.
2. Эмпирическая зависимость положения мартенситной точки от химического состава аустенита, применимая в том числе для высоких значений содержания углерода и хрома.
3. Результаты экспериментального исследования микроструктуры, твёрдости, количества остаточного аустенита и коэффициента распределения между γ -фазой и карбидом $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ дополнительного легирующего элемента — марганца в ряде сплавов на основе указанной системы.

4. Результаты расчёта кинетики ближнего упорядочения атомов внедрения и замещения в аустените и его влияния на положение мартенситной точки сплавов с учётом современных термодинамических данных.

Степень достоверности результатов работы. В работе использованы надёжные современные термодинамические параметры и классические подходы кинетической теории фазовых превращений, уточнённые применительно к изучаемой системе Fe–Cr–C на основе экспериментальных данных, как имеющихся в литературе, так и полученных автором. В практической части работы проведены экспериментальные исследования с использованием современного сертифицированного оборудования.

Апробация работы. Результаты докладывались на VII, X и XI Международных научно-технических конференциях «Уральская школа-семинар металловедов-молодых учёных» (Екатеринбург, 2006, 2009, 2010); XX, XXI и XXIII Уральских школах металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Пермь–Екатеринбург, 2010; Магнитогорск, 2012; Тольятти, 2016); XVII, XVIII и XIX Международных конференциях по химической термодинамике в России (Казань, 2009; Самара, 2011; Москва, 2013); X и XII Российских семинарах «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов» (Курган, 2010, 2014); Международной научно-технической конференции «Современная металлургия начала нового тысячелетия» (Липецк, 2010); XXVIII Российской школе «Наука и технологии» (Миасс, 2008); ежегодных научно-технических конференциях Южно-Уральского государственного университета (2009–2017).

Личный вклад соискателя. Все приведённые в диссертации экспериментальные данные были получены лично соискателем или при его непосредственном участии. Также лично соискателем или при его непосредственном участии разрабатывались расчётные методики, производилось на-

писание программ и компьютерные расчёты, написание статей, делались доклады на конференциях, а также формулировались выводы по работе.

Публикации. По результатам исследования опубликованы 23 печатных работы, в том числе 11 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК (из них 2 публикации в журналах, индексируемых Scopus) и 12 тезисов докладов на конференциях.

Поддержка работы. Исследования, результаты которых представлены в диссертации, поддерживались грантами Российского фонда фундаментальных исследований, федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», аналитической ведомственной целевой программой «Развитие научного потенциала высшей школы», а также Министерством образования и науки РФ в рамках государственного задания на выполнение научных исследований (руководители проектов проф. Д.А. Мирзаев и К.Ю. Окишев). В 2017 г. соискатель был удостоен благодарности от руководства ЮУрГУ (НИУ) за выход на мировой уровень публикационной активности и личный вклад в реализацию Проекта 5-100.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов по работе и 2 приложений. Работа изложена на 153 страницах, содержит 69 рисунков, 18 таблиц и список литературы из 144 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, приведены научная новизна полученных результатов и практическая значимость работы, отмечен личный вклад автора.

В **первой главе** диссертации приводится обзор существующей литературы по промышленным высокоуглеродистым сплавам системы Fe–Cr–C: инструментальным сталям и износостойких чугунам. Некоторые из них

используются также в качестве коррозионностойкого материала при содержании 11–12 %Cr в мартенсите. Описаны составы сплавов различного назначения, особенности их структуры и свойств, виды термической обработки, влияние дополнительных легирующих элементов (Mo, V, Mn, Ni).

Показано, что разнообразие сплавов велико, однако выбор состава сплава и режимов термической обработки для получения тех или иных необходимых в конкретном случае свойств производится эмпирически, путём затратных экспериментов. Отсюда следует основная цель исследования: разработка теоретически обоснованной методики прогнозирования структуры и твёрдости сплавов системы железо–хром–углерод на основе термодинамики и кинетической теории фазовых превращений.

Во **второй главе** проведена разработка базовой методики расчета фазового состава и твердости закаленных сплавов системы Fe–Cr–C, которая включает в себя: анализ термодинамического равновесия системы при аустенитизации, сопоставление существующих и получение собственной формулы для расчета положения мартенситной точки, рассмотрение твердости фазовых составляющих после закалки и анализ зависимости общей твердости сплава по Роквеллу от микротвёрдостей отдельных фаз.

Для рассмотрения равновесного состава сплава при температуре нагрева под закалку использовано термодинамическое описание системы Fe–Cr–C по [1]. Для расчёта была создана специальная компьютерная программа, алгоритм работы которой следующий. Программа находит путём численного решения систем уравнений типа

$$\begin{cases} a\mu_{\text{Fe}}^{\gamma} + c\mu_{\text{C}}^{\gamma} = \mu_{\text{Fe}_a\text{C}_c}^{(\text{Fe,Cr})_a\text{C}_c}; \\ a\mu_{\text{Cr}}^{\gamma} + c\mu_{\text{C}}^{\gamma} = \mu_{\text{Cr}_a\text{C}_c}^{(\text{Fe,Cr})_a\text{C}_c}; \\ (x_{\text{Cr}}^{(\text{Fe,Cr})_a\text{C}_c} - x_{\text{Cr}}) \cdot (x_{\text{C}}^{(\text{Fe,Cr})_a\text{C}_c} - x_{\text{C}}^{\gamma}) = (x_{\text{Cr}}^{(\text{Fe,Cr})_a\text{C}_c} - x_{\text{Cr}}^{\gamma}) \cdot (x_{\text{C}}^{(\text{Fe,Cr})_a\text{C}_c} - x_{\text{C}}) \end{cases} \quad (1)$$

все потенциально возможные варианты двух- и трёхфазных равновесий аустенит–карбид(ы) для данного сплава. Затем рассчитывается полная свободная энергия для каждого варианта и, наконец, в качестве стабильного

выбирается то равновесие, для которого эта полная свободная энергия минимальна. В уравнении (1) μ_{Fe}^γ и μ_{C}^γ — химические потенциалы компонентов в аустените; $\mu_{\text{Fe}_a\text{C}_c}^{(\text{Fe},\text{Cr})_a\text{C}_c}$ и $\mu_{\text{Cr}_a\text{C}_c}^{(\text{Fe},\text{Cr})_a\text{C}_c}$ — химические потенциалы чистых карбидов Fe_aC_c и Cr_aC_c в смешанном карбиде $(\text{Fe}_y\text{Fe}\text{Cr}_y\text{Cr})_a\text{C}_c$; x_{Cr} , x_{C} — атомные доли компонентов в сплаве.

В ходе последующего закалочного охлаждения аустенит претерпевает превращение в мартенсит. Если охлаждение проведено достаточно быстро, чтобы предотвратить выделение вторичных карбидов, то структура сплава после закалки будет состоять из мартенсита и остаточного аустенита, имеющих тот же состав, что и аустенит при температуре нагрева, а также не растворённых при нагреве карбидов.

Для расчета количества мартенсита и остаточного аустенита после закалки необходимо вначале определить положение мартенситной точки. На основе систематизации большого количества имеющихся экспериментальных литературных данных получено выражение, применимое для аустениита с высоким содержанием хрома и углерода (концентрации — в мас. %):

$$M_s = 475 - 275 \cdot \text{C} - 12 \cdot \text{Cr} - 10 \cdot \text{C} \cdot \text{Cr}, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (2)$$

Последнее слагаемое отражает, что элементы усиливают действие друг друга. На рисунке 1 показано сравнение расчета M_s с большим количеством экспериментальных значений разных авторов.

Нарастание количества мартенсита с понижением температуры ниже мартенситной точки рассчитывали с помощью уравнения Койстинена — Марбургера, предварительно проверив его применимость к изучаемой группе сплавов:

$$f_M = 1 - f_A = 1 - \exp(-0,011 \cdot (M_s - T_{\text{окл}})), \quad (3)$$

где $T_{\text{окл}}$ — температура охлаждающей среды ($20 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Твёрдость сплава рассчитывали как сумму (микро)твёрдостей всех фаз, умноженных на их объёмные доли:

$$H = (H_M f_M + H_A f_A) \cdot (1 - f_K) + H_K f_K, \quad (4)$$

где H_M , H_A и H_K — микротвёрдости мартенсита, остаточного аустенита и карбидов, а f_M , f_A и f_K — доли этих фаз ($f_M + f_A = 1 - f_K$). Перевод микротвёрдости (выраженной в МПа) в твёрдость по Роквеллу и обратно осуществлялся по формулам

$$H = \left(\frac{4400}{110 - HRC} \right)^2; \quad HRC = 110 - \frac{4400^2}{\sqrt{H}}. \quad (5)$$

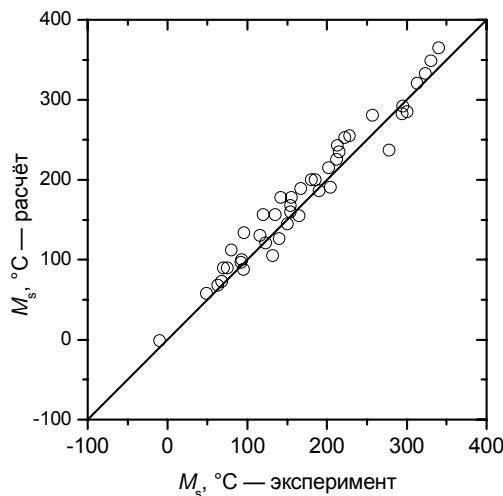


Рисунок 1 — Сравнение экспериментальных значений M_s разных авторов с рассчитанными по формуле (2)

Зависимость твердости мартенсита от содержания в нем углерода получена путем аппроксимации литературных экспериментальных данных:

$$HRC = \frac{139\sqrt{C}}{1 + 1,18C - 0,14C^2}. \quad (6)$$

Формула (6) применима лишь при $C \geq 0,05\%$, но поскольку содержание углерода в аустените ледебуритных сталей не бывает слишком низким, её вполне можно использовать.

Выражение для расчета твердости остаточного аустенита было выведено на основе литературных данных о твердости и эмпирических зависимостей прочности аустенита от состава. Было показано, что основное влияние на твердость аустенита оказывает углерод, а влияние хрома незначительно:

$$H = 1000 + 800 \cdot C, \text{ МПа.} \quad (7)$$

Из-за фазового наклёпа остаточный аустенит в стали имеет повышенную твёрдость, поэтому, следуя М.Е.Блантеру:

$$H_A = \frac{1000 + 800 \cdot C}{1 - 0,6f_M}, \text{ МПа.} \quad (8)$$

Зависимости микротвердости карбидов от состава также были выведены из экспериментальных данных [2]:

$$H_{M_7C_3} = 18 - 8 \cdot y_{Fe} = 10 + 8 \cdot y_{Cr}, \text{ ГПа; } \quad (9)$$

$$H_{M_{23}C_6} = 15 - 8 \cdot y_{Fe} = 7 + 8 \cdot y_{Cr}, \text{ ГПа. } \quad (10)$$

Значение микротвердости цементита $(Fe, Cr)_3C$ было принято:

$$H_{M_3C} = 9,5 \text{ ГПа.} \quad (11)$$

В третьей главе описаны методы и результаты экспериментальных исследований структуры и свойств ряда сплавов. Проведена проверка точности разработанной методики прогнозирования с помощью собственных и литературных данных. Представлены примеры практического применения созданной методики.

В качестве методов исследования применены оптическая микроскопия (микроскоп Olympus GX51), сканирующая электронная микроскопия (растровый электронный микроскоп с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа JEOL JSM-6460LV), рентгеноструктурные исследования (рентгеновский дифрактометр ДРОН-4) и измерение твердости.

В промышленных сплавах, кроме хрома и углерода, присутствуют небольшие количества других элементов (Mo, W, V, Mn, Ni). Было принято допущение, что карбиообразующие элементы находятся в составе карбидных фаз, а некарбиообразующий никель — в составе аустенита (мартенсита). Для марганца ситуация не столь однозначна. Для оценки распределения марганца между матрицей и карбидами было проведено исследование спектра характеристического излучения атомов на растровом электронном мик-

рископе в режиме микроанализа. На рисунке 2 показан пример изученных участков. Анализ данных показал, что коэффициент распределения марганца между матрицей и карбидами в изучаемых сплавах близок к единице.

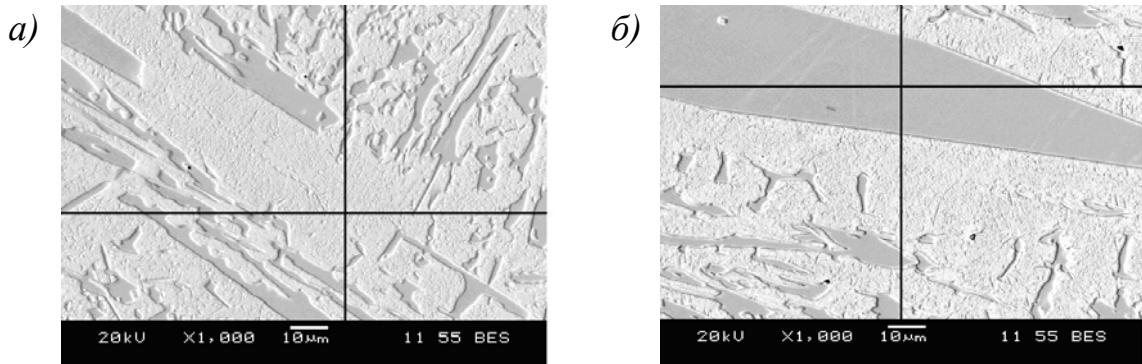


Рисунок 2 — Типичные участки, где снимался спектр характеристического излучения атомов марганца ($T_{зак}=1000^{\circ}\text{C}$) для сплава 390Х28Г3

В работе было проведено исследование микроструктуры, твердости и количества остаточного аустенита для сплавов X12, 300Х28Н2, 280Х28Г2 и 390Х28Г3. Как пример, на рисунке 3 представлено сопоставление экспериментальных данных с результатами расчета для стали X12 и чугуна 300Х28Н2. Видно, что расчетные данные в целом согласуются с экспериментом. Также хорошее согласие показало сравнение результатов расчета с литературными экспериментальными данными для целого ряда других сталей и чугунов.

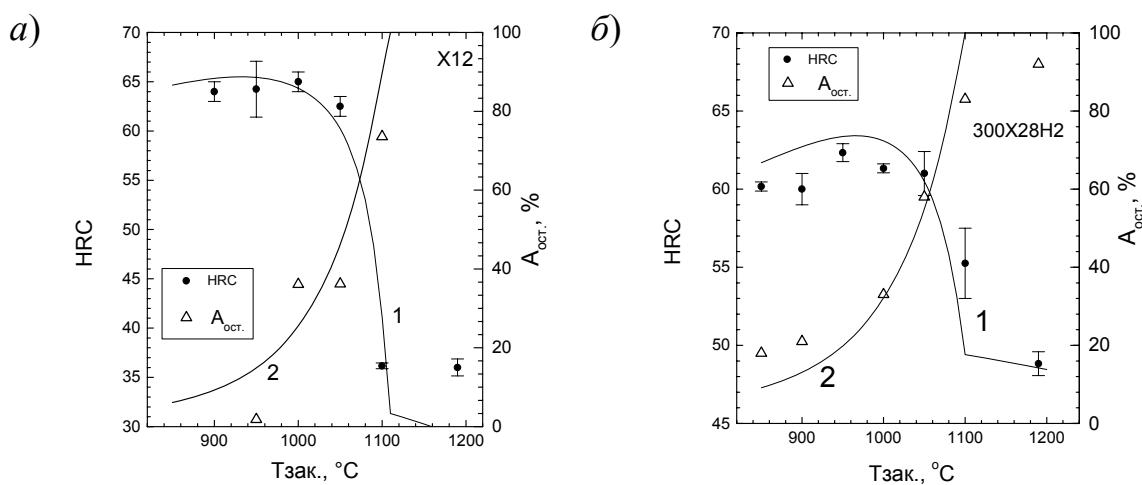


Рисунок 3 — Зависимость твердости (1) закаленного сплава и количества остаточного аустенита (2) от температуры аустенитизации.

Линия — расчет, точки — экспериментальные данные

Расчеты по предложенной методике были также опробованы для прогнозирования структуры и твердости после закалки серии хромованадиевых чугунов с повышенным (около 3 %) содержанием ванадия (рисунок 4).

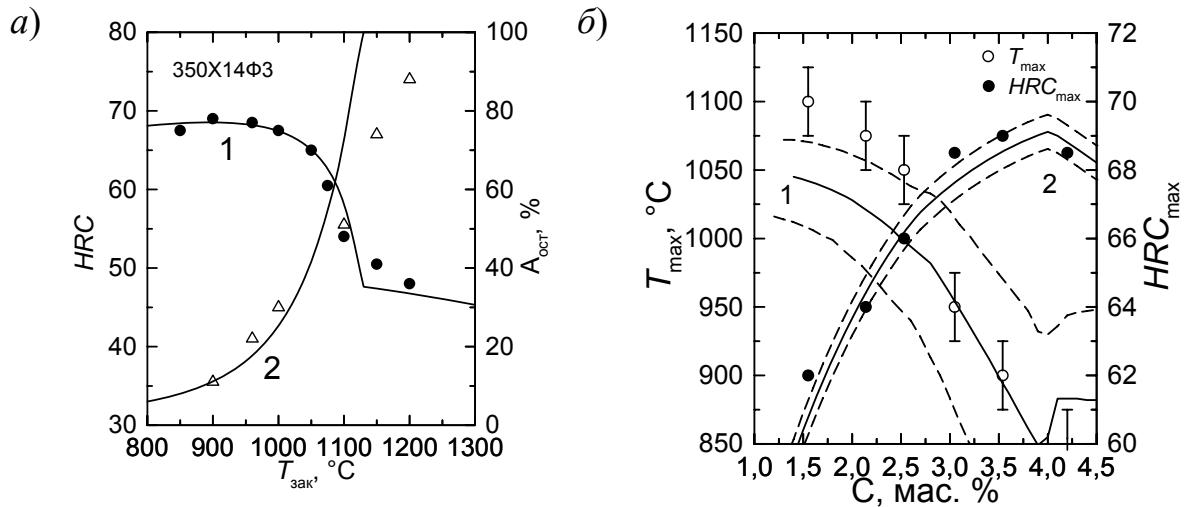


Рисунок 4 — а) Твёрдость (1) и количество остаточного аустенита (2) после закалки от различных температур для чугуна 350Х14Ф3 (точки — эксперимент, линии — расчёт)

б) и зависимость температуры закалки на максимальную твёрдость T_{\max} (1) и величины максимальной твёрдости HRC_{\max} (2) от содержания углерода в сплаве для серии чугунов с 14 %Cr и 3 %V (б)

Разработанная методика позволяет не только рассчитать фазовый состав и твёрдость конкретного сплава после закалки от той или иной температуры, но и, сделав такие расчёты для разных составов, построить карты твёрдости, количества остаточного аустенита и т.п. — к примеру, после закалки от определённой температуры. Примеры таких карт приведены на рисунке 5. Их использование позволяет наглядно выбирать области составов, обеспечивающих требуемую структуру и твёрдость сплавов.

Для ЗАО «Метаб» было проведено исследование с целью подобрать замену дорогостоящему никельсодержащему чугуну 300Х28Н2, используемому в деталях песковых насосов. Были подобраны две группы чугунов с марганцем, имеющих схожую твердость и структурный состав:

- 1) марганца около 2% и никеля около 0,8%;
- 2) марганца около 3,5% и никеля около 0,8%.

Отлитые экспериментальные чугуны показали износостойкость, в ряде случаев не уступающую износостойкости исходного сплава с 2 %Ni, о чём свидетельствует акт внедрения.

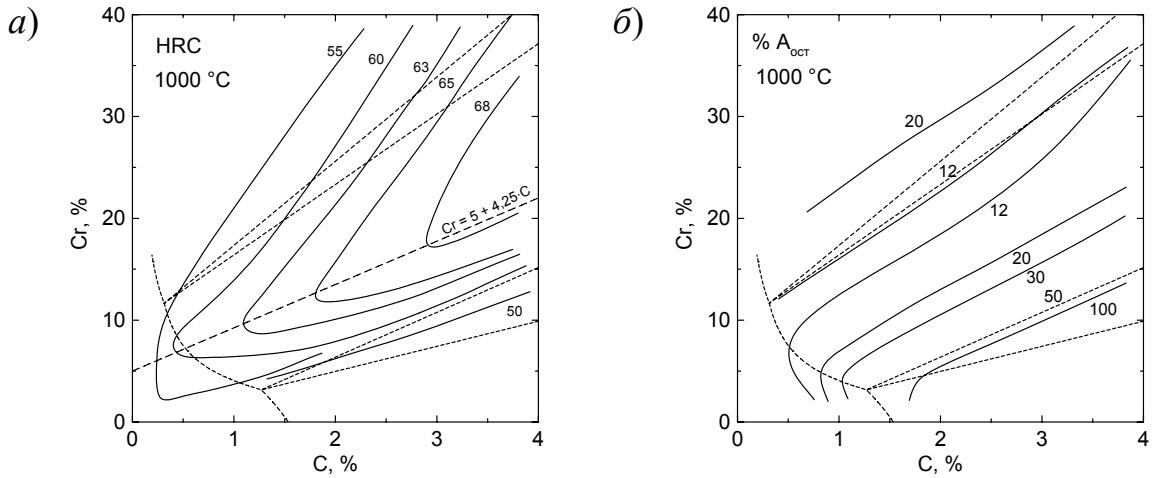


Рисунок 5 — Расчёты твёрдости по Роквеллу (а) и количества остаточного аустенита (б) (указаны цифрами у кривых) сплавов Fe–Cr–C после закалки от 1000 °C. Пунктиром показаны линии областей диаграммы состояния при 1000 °C. Линия $Cr = 5 + 4,25 C$ ориентировочно указывает составы, в которых данная твёрдость достигается при минимальном содержании хрома

В четвертой главе показаны способы уточнения разработанной методики путем учета кинетики растворения карбидов при нагреве сплавов и рассмотрения ближнего упорядочения атомов в аустените и его влияния на мартенситное превращение. Представлен пример практического применения расчета для подбора термической обработки износостойкого чугуна.

При аустенитизации сплавов системы Fe–Cr–C процесс растворения карбидов довольно медленный. Следовательно, не только температура, но и время выдержки влияет на фазовый состав и твердость после закалки.

Анализ литературных экспериментальных данных [3, 4] позволил записать уравнение для объемной доли частиц карбида в зависимости от времени t изотермической выдержки при температуре T :

$$f = f_P - (f_P - f_I) \cdot \exp \left[- \left(\beta_1 \cdot \frac{(f_I)^{4/3}}{(f_I - f_P)(1 - f_P)} \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \cdot t \right)^{1/2} \right], \quad (12)$$

где f_i и f_p — это исходная и равновесная объемные доли карбида соответственно; β_1 — постоянный коэффициент; Q — энергия активации диффузии (хрома). Энергия активации в зависимости от равновесного содержания хрома в карбиде M_7C_3 :

$$Q = \begin{cases} 258,0 - 116,5 y_{Cr}^K & \text{при } y_{Cr}^K \leq 0,5732; \\ 115,0 + 133,0 y_{Cr}^K & \text{при } y_{Cr}^K > 0,5732, \text{ кДж/моль.} \end{cases} \quad (13)$$

Зависимость параметра β_1 от f_p была определена как

$$\ln \beta_1 = 17,406 - 9,653 f_p \text{ [мин}^{-1}\text{].} \quad (14)$$

На рисунке 6 показано сравнение расчёта, учитывающего кинетику растворения карбидов, с экспериментальными данными о положении мартенситной точки после 20-минутной выдержки при 1000 °C в 14 хромистых чуганах из [4]. Согласие расчетных положений мартенситных точек с экспериментальными довольно хорошее.

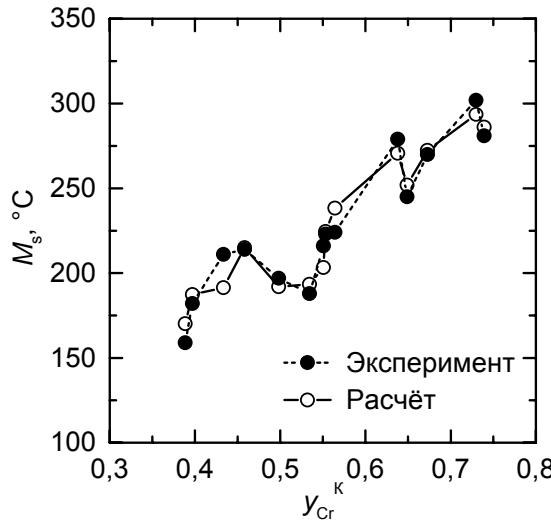


Рисунок 6 — Положение начала мартенситного превращения после выдержки 20 мин при 1000 °C в зависимости от равновесного содержания хрома в карбиде M_7C_3 y_{Cr}^K (эксперимент [4])

Разработанная модель растворения карбидов позволила объяснить экспериментально наблюдавшийся авторами [5] эффект понижения темпера-

туры закалки на максимальную твёрдость литой стали с 1,38 %C и 13,0 %Cr в случае, когда её исходная структура была аустенитной. При феррито-перлитной структуре во время аустенитизации идёт растворение карбидов, и текущее значение f меняется от f_i до f_p , а при исходно аустенитной — их выделение, и f меняется от $f_p^{\text{сол}}$ до f_p , где $f_p^{\text{сол}}$ — равновесное количество карбидов при температуре солидуса или чуть ниже её, которое сохранилось при охлаждении отливки до комнатной температуры. Количественные оценки показали, что выдержка как 15, так и 60 мин, использованная в [5], недостаточна для достижения f_p , а максимум твёрдости в случае выделения карбидов из пересыщенного аустенита действительно наблюдается при более низкой температуре: 950–1000 вместо 1000–1070 °C.

Для оценки влияния ближнего упорядочения на положение мартенситной точки была построена уточнённая (с использованием современных значений энергетических параметров) кинетическая модель ближнего упорядочения атомов внедрения и замещения в исследуемых сплавах, позволяющая оценить величину эффекта стабилизации аустенита. Эта модель основана на статистической теории твёрдых растворов с ближним порядком М.А. Штремеля.

В результате ближнего упорядочения изменяется свободная энергия системы ($\delta\Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha}$), что влияет на положение мартенситной точки

$$\delta M_s = \frac{\delta\Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha}}{\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha}(M_s)}, \quad (15)$$

где $\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha}$ — разность энтропий γ - и α -фаз.

Показано, что в исследуемых сплавах изменение M_s происходит резкими скачками, которые сменяются почти горизонтальными участками. Первый скачок обусловлен изменением параметров ближнего порядка, кинетика изменения которых регулируется диффузией углерода в аустените, а второй — параметром, что связан с диффузией хрома. При понижении температуры участки резкого снижения M_s сдвигаются в область всё больших времён.

Что же касается величины снижения мартенситной точки, то оно может достигать 100 К, и существенно возрастает с увеличением концентрации углерода. Это свидетельствует о том, что эффект ближнего упорядочения может существенно изменять положение мартенситной точки.

ВЫВОДЫ

1. Разработана базовая методика расчёта фазового состава и твёрдости после закалки сплавов системы Fe–Cr–C с высоким содержанием хрома и углерода. Методика основана на расчёте равновесного состава аустенита и карбидной фазы $[(Cr, Fe)_{23}C_6, (Cr, Fe)_7C_3$ или $(Fe, Cr)_3C]$ при заданной температуре аустенитизации и составе сплава по современным термодинамическим моделям. Найденный химический состав аустенита позволяет расчитать по вновь подобранный эмпирической зависимости положение мартенситной точки. Эти данные далее используются для расчёта количественного соотношения мартенсита и остаточного аустенита, твёрдостей всех фаз (мартенсита, остаточного аустенита и не растворённых при нагреве карбидов) и интегральной твёрдости сплава. Сравнение результатов расчёта количества фаз и твёрдости с экспериментальными данными, как полученными в данной работе, так и литературными, показывает хорошее согласие. Таким образом, разработанная методика может применяться как для прогнозирования результатов закалки сплавов от различных температур, так и для подбора химического состава сплава и режима его аустенитизации по заданным требованиям к структуре и твёрдости после закалки.

2. Показано, как в разработанной методике может быть учтено присутствие небольших количеств других элементов, встречающихся в высокохромистых сплавах (Mo, W, V, Ni, Mn). В частности, для марганца экспериментально установлено, что коэффициент его распределения между γ -фазой и карбидом $(Cr, Fe)_7C_3$ близок к единице. Сравнение с экспериментальными данными, в том числе для сплавов с повышенным ($\sim 3\%$) содержанием ванадия, также показало хорошее согласие с экспериментом.

3. С использованием сделанных теоретических разработок выполнены расчёты, позволившие предложить ряд сплавов с пониженным содержанием никеля взамен сплава 300Х28Н2 для изготовления деталей песковых насосов. Проведено экспериментальное исследование структуры и твердости сплава 300Х28Н2 и двух предложенных сплавов. Испытание опытных сплавов в промышленных условиях показало, что в ряде случаев они обеспечивали твёрдость и износостойкость не худшую, чем у 300Х28Н2.

4. На основе классического подхода Зинера – Хиллерта разработана теоретическая модель растворения карбидов в ходе изотермической аустенитизации сплавов. Анализ на основе этой модели имеющихся экспериментальных данных показал, что в высокохромистых чугунах основную роль (во всяком случае, при температурах около 1000 °С и выше) играет растворение крупных (эвтектических и заэвтектических) частиц карбидов $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. Эти же данные позволили определить значения кинетических коэффициентов модели, включая энергию активации растворения карбидов, в зависимости от химического состава и количества последних. Использование расчётов в рамках этого уточнённого варианта методики позволяет предсказывать результаты термической обработки с учётом не только температуры, но и времени выдержки при аустенитизации. В частности, такие расчёты позволили дать количественное объяснение ранее наблюдавшемуся в эксперименте эффекту смещения температуры нагрева под закалку, обеспечивающей максимальную твёрдость сплава, в зависимости от его исходной структуры (феррито-карбидная или аустенитная).

5. Разработан уточнённый вариант модели ближнего упорядочения атомов замещения и внедрения в аустените и его влияния на последующее мартенситное превращение (положение точки M_s и полноту превращения) в рассматриваемых сплавах. Это даёт возможность дальнейшего совершенствования расчётной методики с учётом эффекта термической стаби-

лизации аустенита, обусловленного ближним порядком, в зависимости от скорости охлаждения или изотермических выдержек выше M_s .

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee, B.-J. On the stability of Cr carbides / B.-J.Lee // *Calphad*. — 1992. — v. 16, No. 2. — pp. 121–149.
2. Ковальченко, М.С. Анизотропия микротвёрдости поликристаллических карбидов переходных металлов VI группы / М.С.Ковальченко, Ю.И.Роговой // *Порошковая металургия*. — 1971. — № 2. — С. 93–99.
3. Емельшин, А.Н. Металловедение, физика и механика применительно к процессу обработки графитированных материалов. Структура и износостойкость инструментов: Монография / А.Н.Емельшин, Д.А.Мирзаев, Н.М.Мирзаева и др. — Магнитогорск: МГТУ, 2002. — 200 с.
4. Maratray, F. Atlas: courbes de transformation de fontes blanches au chrome et au chrome-molybdène / F.Maratray, R.Usseglio-Nanot — Paris: Climax Molybdenum S.A., 1970. — 198 pp.
5. Мирзаев, Д.А. Термическая обработка отливок из белого износостойкого чугуна / Д.А.Мирзаев, Ю.Д.Корягин, А.А.Куликов, А.С.Созыкина // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». — 2013. — том 13, № 2. — С. 111–115.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

I. Статьи в журналах, входящих в базу данных «Scopus».

1. Sozykina A.S., Okishev K.Y., Grebenschchikova A.G., Mirzaev D.A. Kinetic Description of $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ carbide dissolution in austenite of high-carbon Fe–Cr–C ternary alloys. // *Materials Science Forum*, 2016, vol. 870, pp. 409–415. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.870.409
2. Koryagin Yu.D., Okishev K.Yu., Sozykina A.S. Optimization of Chemical Composition and Heat Treatment of High-Carbon Iron Alloys with 14 % Chromium and 3 % Vanadium. // *Materials Science Forum*, 2016, vol. 843, pp. 111–116. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.843.111

II. Статьи в журналах, входящих в перечень ВАК.

3. Окишев К.Ю., Созыкина А.С., Мирзаев Д.А. О роли выделения частиц карбида M_7C_3 в структурной и фазовой перекристаллизации литой стали ледебуритного класса. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2017, т. 17, № 4, с. 49–58. DOI: 10.14529/met170405
4. Мирзаев Д.А., Корягин Ю.Д., Куликов А.А., Созыкина А.С. Термическая обработка отливок из белого износостойкого чугуна. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2013, т. 13, № 2, с. 111–115.
5. Корягин Ю.Д., Окишев К.Ю., Созыкина А.С. Оценка влияния содержания углерода и режима термической обработки на фазовый состав хромованадиевых чугунов. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И.Носова, 2013, № 2, с. 59–64.
6. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Созыкина А.С., Лапина И.В. Влияние ближнего упорядочения на мартенситное превращение в сплавах железо–никель–углерод. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2011, № 36, вып. 17, с. 61–65.
7. Окишев К.Ю., Созыкина А.С. Изменение структуры и твёрдости высокомарганистых сталей и чугунов с температурой нагрева под закалку. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2011, № 14, вып. 16, с. 67–70.
8. Мирзаев Д.А., Созыкина А.С., Окишев К.Ю. Учёт ближнего порядка в расположении атомов в термодинамике бинарных растворов замещения. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2010, № 13, вып. 14, с. 72–76.
9. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Созыкина А.С., Мирзоев А.А. Ближнее упорядочение в твёрдых растворах железо–марганец–углерод. // Вестник

Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2009, № 36, вып. 13, с. 46–50.

10. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Созыкина А.С., Мирзоев А.А. Ближнее упорядочение атомов и мартенситное превращение в сталях, легированных хромом. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2008, № 24, вып. 11, с. 32–38.

11. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Мирзоев А.А., Шабуров Д.В., Валитов В.Г., Созыкина А.С. Ближнее упорядочение в бинарных сплавах железо–хром и железо–марганец и его влияние на мартенситное превращение. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2008, № 9, вып. 10, с. 25–30.

III. Публикации в материалах всероссийских и международных конференций.

12. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А., Созыкина А.С., Гребенщикова А.Г. Расчёт кинетики фазовых превращений в высокоуглеродистых сплавах железо – углерод – хром. // XXIII Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов». — Тольятти: Изд-во ТГУ, 2016. — С. 232.

13. Созыкина А.С., Окишев К.Ю., Гребенщикова А.Г., Мирзаев Д.А. Кинетика растворения карбидов $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ в гамма-фазе высокохромистых сплавов железа с углеродом. // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов: Труды XII Российского семинара. — Курган: Изд-во КГУ, 2014. — С. 58–59.

14. Sozykina A.S., Okishev K.Yu. Thermodynamic and Kinetic Modelling of Carbide Dissolution on Heating of High-Chromium Iron Alloys. // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013) (June 24–28, 2013, Moscow): Abstracts. — M.: MITHT Publisher, 2013. — P. 441.

15. Созыкина А.С., Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. Температура нагрева под закалку и твёрдость высокохромистых чугунов. // XXI Уральская школа

ла металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов»: Материалы международной конференции. — Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И.Носова, 2012. — С. 24–25.

16. Okishev K.Yu., Sozykina A.S. Use of Thermodynamic Calculations for Predicting Phase Composition and Hardness of Heat Treated Iron-Chromium-Carbon Alloys. // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: Abstracts. Vol. II. — Samara: Samara State Technical University, 2011. — Р. 38.

17. Созыкина А.С. (рук. Д.А.Мирзаев). Исследование фазового состава высокохромистого износостойкого чугуна. // XI Международная научно-техническая уральская школа-семинар молодых учёных-металловедов: Сборник научных статей. — Екатеринбург: УрФУ, 2010. — С. 3.

18. Созыкина А.С. Прогнозирование структуры и твёрдости износостойких сталей и чугунов. // Современная металлургия начала нового тысячелетия: Сборник научных трудов. Ч. I. — Липецк: ЛГТУ, 2010. — С. 134–136. [Международная научно-техническая конференция «Современная металлургия начала нового тысячелетия», 2010.]

19. Созыкина А.С. Расчёт фазового состава и твёрдости закалённых высокохромистых сталей и чугунов. // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов: Труды X Российского семинара. — Курган: Изд-во КГУ, 2010. — С. 66–67.

20. Окишев К.Ю., Созыкина А.С. Термодинамическое прогнозирование фазового состава и твёрдости закалённых железо-хром-углеродистых сплавов. // XX Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов»: Сборник материалов. — Пермь–Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2010. — С. 135.

21. Созыкина А.С. Расчёты фазовых равновесий в системе Fe–Cr–C для прогнозирования свойств ледебуритных сталей. // Научный поиск: материалы первой научной конференции аспирантов и докторантов. Социаль-

но-гуманитарные и естественные науки. — Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2009. — С. 111–115.

22. Созыкина А.С. Эмпирическая формула для мартенситной точки сплавов железо–хром–углерод. // Наука и технология. Тезисы докладов XXVIII Российской школы, 2008 г. — Миасс: МСНТ, 2008. — С. 34.

23. Чувашова [Созыкина] А.С. Прогнозирование структуры и свойств высокохромистых инструментальных сталей на основе термодинамических расчётов. // Материалы VII международной научно-технической конференции «Уральская школа-семинар металловедов-молодых учёных». — Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2006. — С. 96.