УДК 620.22

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C

© 2021 г. Ф. Р. Капсаламова[a], *, С. А. Красиков[b], **

[a] *Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, Алматы, Казахстан*

[b] *Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

**e-mail: faridakapsalamova@gmail.com*

***e-mail: sankr@mail.ru*

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.
После доработки 06.01.2021 г.
Принята к публикации 09.01.2021 г.

Выполнен термодинамический анализ фазовых превращений в многокомпонентной системе Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C, что представляет интерес для перспективной металлотермической технологии получения износостойкого сплава. Для оценки фазового состава и структуры сплава использован компьютерный расчет характерных политермических разрезов фазовой диаграммы системы с помощью программного комплекса Thermo-Calc (версия TCW5), основанный на численном моделировании равновесия фаз методом CALPHAD с использованием базы данных TTFe – Thermotech Fe-based Alloys Database, которая содержит сведения о химических элементах, и предназначена для расчета стабильных и метастабильных фаз в многокомпонентных сплавах. Фазовые превращения рассматривались при температурах от 300 до 1400°C и переменных содержаниях легирующих элементов Ni, Cr, Cu, Si, C с шагом 100°C. Рассчитаны политермические разрезы фазовой диаграммы системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C и определены критические температуры фазовых превращений в сплаве и химические составы образующихся в них фаз (α, β, β_2, γ, γ_2, L). Результаты термодинамического моделирования показали, что по мере легирования сплава на основе железа усложняется его микроструктура и изменяется фазовый состав, что имеет место при газопламенной наплавке. Для изучения процесса затвердевания с целью получения количественной информации об этапах кристаллизации сплава, разделяющих их критических температурах, составе и количестве выделяющихся фаз выявлено влияние температуры. Характер температурной зависимости кристаллизации расплава показал переход при 950°C неравновесной кристаллизации расплава в стадию равновесной, что предполагает мелкозернистую структуру покрытия. Термодинамический анализ позволил прогнозировать феррито-мартенситную с включениями ледебурита структуру покрытия при металлотермической технологии получения износостойкого сплава. Построенные политермические разрезы показали, что полное растворение всех компонентов в жидкой фазе происходит при температуре ~1400°C.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, Thermo-Calc, превращения, механохимическое легирование, наплавочный порошок

DOI: 10.31857/S0235010621030087

ВВЕДЕНИЕ

Одним из условий успешного развития промышленности является создание новых материалов, обладающих уникальным комплексом свойств. Благодаря особенностям фазового и структурного состояния износостойкие сплавы, получаемые из самофлю-

сующихся наплавочных материалов, характеризуются высокой жаропрочностью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью, многие имеют высокую твердость и износостойкость, что связано с наличием в структуре твердых упрочняющих фаз в виде карбидов, боридов, силицидов и т.д. [1–3]. К весьма перспективному самофлюсующемуся наплавочному материалу следует отнести сплав на основе железа, состав которого включает значительное количество никеля, хрома, меди, кремния, бора, углерода [4]. Введение данных элементов способствует хорошему раскислению основы сплава и контактирующей с ним поверхности изделия, что гарантирует формирование плотного однородного слоя с высокой адгезией. Материал отличается относительно невысокой температурой плавления, значение которой для железных сплавов в большинстве случаев не превышает 1100°C, что обусловлено образованием относительно легкоплавких эвтектических соединений [5].

Известный опыт получения наплавочных материалов, упрочняющих и восстанавливающих изношенные детали техники показал перспективность метода механохимического легирования (МХЛ), имеющего существенные технико-экономические преимущества, а также возможность регулирования состава, что позволяет повысить физико-механические свойства защитных покрытий [6, 7]. При этом в локальных микрообъемах твердого тела возникают внутренние напряжения, основными характеристиками релаксации которых являются выделение тепла, образование промежуточных жидких фаз с формированием новой поверхности, сопровождающееся возбуждением и ускорением химической реакции [8].

Возможность управления фазовым состоянием и структурой сплавов при металлотермических технологиях с использованием базы фазовых диаграмм металлических систем способствует развитию научных основ создания высококачественных металлических материалов [9]. В настоящее время для расчетного определения фазового состава большое распространение получил, так называемый, CALPHAD-метод. Он основан на том, что диаграмма состояния является отображением термодинамических свойств системы. Таким образом, если известны термодинамические свойства, то можно рассчитать диаграммы состояния многокомпонентных систем [10, 11]. К сожалению, сведения по диаграммам состояния многокомпонентных систем в литературе весьма ограничены.

Целью настоящей работы являлось термодинамическое моделирование фазовых превращений, протекающих при механическом легировании системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для анализа фазовых превращений проводили термодинамическое моделирование равновесного состояния системы (мас. %) 40Fe–31Ni–18Cr–5Cu–5Si–1C с применением программного комплекса Thermo-Calc, основанного на численном моделировании равновесия фаз CALPHAD-методом (база данных TTFe) при температурах от 300 до 1400°C и переменных содержаниях легирующих элементов с шагом 100°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–5 представлены фрагменты политермических разрезов диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при температурах от 300 до 1400°C.

Из политермического разреза диаграммы состояния при переменном содержании Ni (рис. 1), вытекает, что начало плавления порошковой композиции начинается при температуре ~950°C и находится в пятифазной области ($L + \beta + \gamma + \alpha + \beta_2$). Данные по изменению относительных количеств и химических составов фаз в исследуемом сплаве в зависимости от температуры приведены в табл. 1. По результатам термодинамиче-

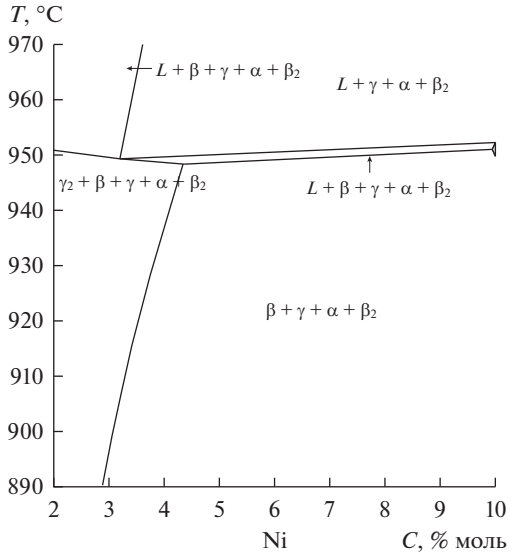

Рис. 1. Политермический разрез диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при переменном содержании Ni.

ских расчетов Ni находится в α- и γ-фазах, которая существует до температуры примерно 970°C с последующим переходом в жидкую фазу.

Выше температуры 950°C (т.е., выше температуры эвтектоидного превращения) в зависимости от количественного соотношения компонентов имеются четырех- и пятифазные области с участием фаз α, β, β_2, γ, γ_2, *L*. Рассматриваемый сплав при температуре ~940–950°C попадает в пятифазную область, однако при увеличении содержания никеля можно увидеть исчезновение γ_2-фазы (рис. 1).

Политермический разрез при переменном содержании Cr, представленный на рис. 2, показывает температуру полного растворения всех компонентов в жидкой фазе, которая составляет ~1300°C. При 1000°C существует точка эвтектики, являющаяся шестифазной (L + γ + β + α + γ_2 + β_2). Также из рис. 2 видно, что примерно до температуры 800°C хром находится в α-фазе с последующим переходом в γ_2-фазу при температуре близкой к 1000°C, вследствие высокой температуры плавления, которая составляет 1856.9°C [12].

На рис. 3 показан политермический разрез диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при переменном содержании Cu. Как известно из литературных данных, медь способствует повышению жидкотекучести расплава при формировании наплавки [13]. Из диаграммы можно заметить, что жидкая фаза появляется ближе к температуре 970°C, и как видно, Cu выделяется в жидкую фазу первым из-за низкой температуры плавления среди легирующих элементов [13]. Фаза β_2 образуется при относительно низких температурах и она устойчива почти до температуры 1300°C.

Данные политермического разреза диаграммы состояния при переменном содержании Si (рис. 4) показывают появление фазы M_xC_y, что указывает на возможность формирования структуры износостойкого покрытия вследствие присутствия карбидообразующих легирующих элементов [14].

Таблица 1. Количественные параметры фазового состава сплава системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при температурах 300–1400°C

T, °C	Фаза	$Q_м$, % масс	Содержание элементов, мас. %					
			Fe	Ni	Cr	Cu	C	Si
1400	Liquid	100	43.32	32.82	16.88	5.73	0.002	1.01
1300	Liquid	54.51	41.23	30.84	19.14	6.48	0.003	1.89
	γ	45.49	45.73	35.11	14.27	4.85	0.0001	–
1200	Liquid	27.42	39.81	27.32	21.64	6.54	0.007	3.89
	γ	72.57	44.56	34.75	15.21	5.44	0.0002	–
1000	Liquid	4.33	35.15	24.49	18.79	8.0	0.002	13.43
	α	7.37	35.18	24.69	21.54	18.57	0.0000003	–
	β_2	1.95	–	–	–	–	29.95	70.04
	γ	86.33	44.73	34.15	16.53	4.57	0.00001	–
900	β	1.0	–	–	–	–	0.0003	99.96
	α	19.42	36.33	25.47	22.14	16.03	0.0000001	–
	β_2	1.99	–	–	–	–	29.95	70.04
	γ	77.57	45.76	35.18	15.82	3.22	0.000005	–
800	β	1.0	–	–	–	–	0.015	99.98
	α	30.62	37.68	26.33	22.32	13.65	0.0000001	–
	β_2	1.99	–	–	–	–	29.95	70.04
	γ	66.37	46.72	36.42	14.67	2.16	0.00002	–
700	β	1.0	–	–	–	–	0.00005	99.99
	α	42.79	39.21	27.29	22.08	11.42	0.00005	–
	β_2	1.99	–	–	–	–	29.95	70.05
	γ	54.21	47.54	37.92	13.16	1.37	0.00007	–
600	β	1.0	–	–	–	–	0.00002	99.99
	α	56.35	40.85	28.44	21.29	9.4	0.00002	–
	β_2	1.99	–	–	–	–	29.95	70.05
	γ	40.64	48.04	39.85	11.29	0.82	0.00002	–
500	β	1.0	–	–	–	–	0.006	99.99
	α	71.46	42.41	29.92	19.95	7.72	0.0005	–
	β_2	2.0	–	–	–	–	29.95	70.05
	γ	25.53	47.92	42.45	9.16	0.46	0.002	–
400	β	1.0	–	–	–	–	0.06	99.99
	α	87.75	43.56	31.87	18.17	6.39	0.0007	–
	β_2	2.0	–	–	–	–	29.95	70.05
	γ	9.24	46.69	46.04	7.0	0.25	0.0009	–
300	β	1.0	–	–	–	–	0.1	–
	α	97.0	43.86	33.23	17.09	5.8	0.2	–
	β_2	2.0	–	–	–	–	29.95	70.05

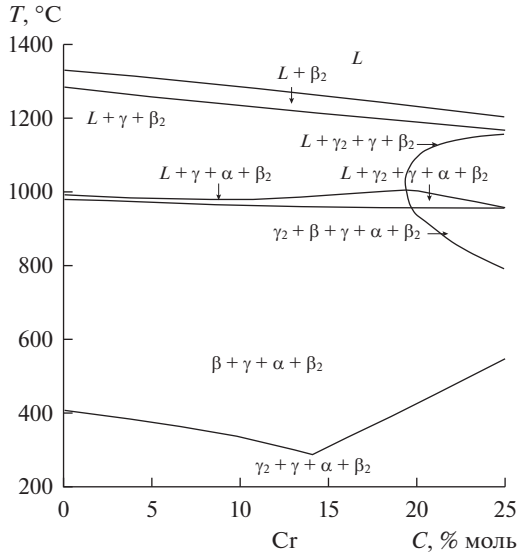

Рис. 2. Политермический разрез диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при переменном содержании Cr.

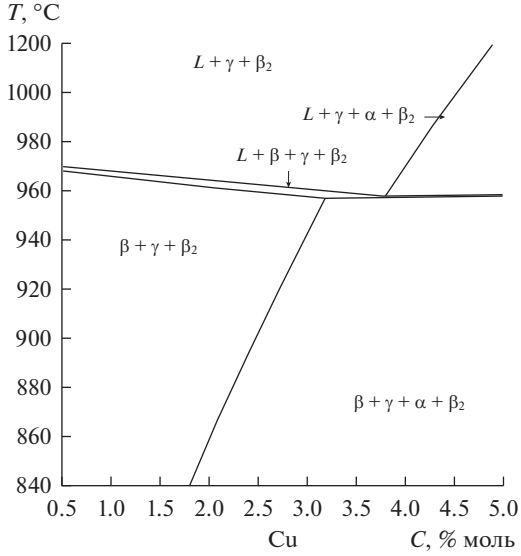

Рис. 3. Политермический разрез диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при переменном содержании Cu.

Из политермического разреза на рис. 5 можно увидеть, что углерод присутствует в β-фазе в интервале температур примерно от 200 до 980°C. Также в этом интервале температур видим образование карбидов других элементов.

Таким образом, при рассмотрении политермических разрезов удалось изучить фазовый состав разрабатываемого наплавочного материала Fe–Ni–Cr–Cu–Si–Cu и по-

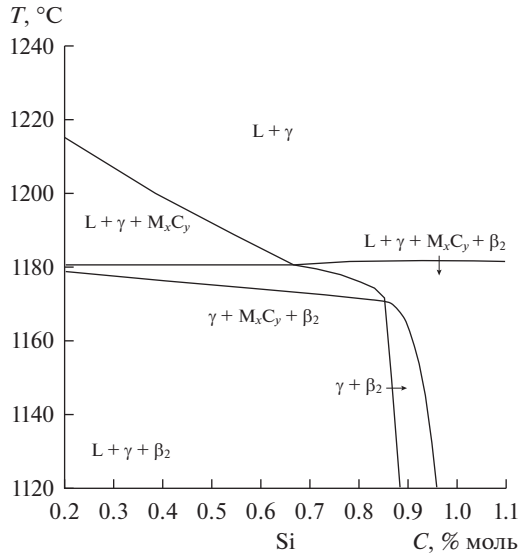

Рис. 4. Политермический разрез диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при переменном содержании Si.

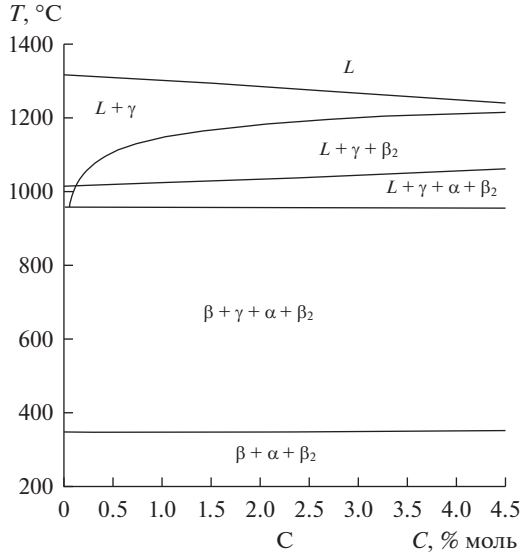

Рис. 5. Политермический разрез диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при переменном содержании C.

казать, что система достаточно полно расплавляется при температуре >1400°C, что может иметь место при газопламенной наплавке самофлюсующего порошка, полученного механохимическим легированием, в котором происходит локальное выделение тепла.

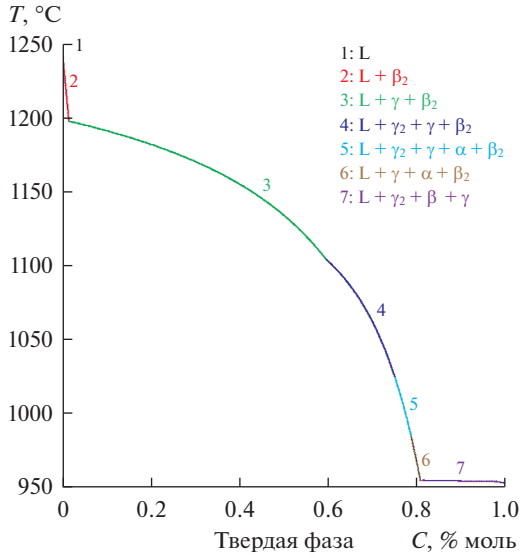

Рис. 6. Кривая кристаллизации сплава системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C, построенная в программе Thermo-Calc.

Это способствует ускорению диффузии реагентов и образованию вязко-пластичного состояния с появлением промежуточных жидких продуктов [15, 16].

Предположения о фазовых превращений из политермических разрезов подтвердились в результатах расчета при помощи программного комплекса Thermo-Calc количественной информации по фазовому составу при темепературах от 300 до 1400°C, приведенной в табл. 1.

Кроме массовых количеств фаз (Q_M) расчеты позволяют определить и их состав. Представленный фазовый массив системы позволяет планировать эксперимент для получения износостойкого покрытия с регламентируемыми свойствами [11].

Для изучения процесса затвердевания сплава с целью получения количественной информации об этапах кристаллизации сплава, разделяющих их критических температурах, составе и количестве выделяющихся фаз была построена кривая формирования твердой фазы с помощью програмного продукта Thermo-Calc, которая представлена на рис. 6. Эта информация позволяет установить температуры ликвидуса и солидуса сплава, выявить характер распределения фаз на разных этапах кристаллизации, рассчитать количество выделеляющейся твердой фазы, что необходимо для изучения тепловых процессов и анализа формирования усадочных дефектов.

Анализ построенной кривой кристаллизации для сплава на базе системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C показывает, что в температурном интервале *2* образуется двухвазная область ($L + \beta_2$) с избытком жидкой фазы. При кристаллизации из жидкой фазы в интервале температур для областей *3–6*, предполагается, что образуются кристаллы феррита с последующим протеканием перитектической реакции. Т.е., кристаллы феррита взаимодействуют с жидкой фазой, и формируются кристаллы аустенита, которые существуют до температуры 738°C и при дальнейшем охлаждении с переходом в феррито-мартенситную структуру.

Также из рис. 6 видно, что до темепературы примерно 950°C осуществляется неравновесная кристаллизация расплава, а после кристаллизация переходит в стадию равновесной – область *8*, что предполагает мелкозернистую структуру покрытия.

Таким образом, термодинамическое моделирование фазовых превращений системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C позволяет прогнозировать, что структура получаемого покрытия при использовании метода газопламенной наплавки, может быть ферритомартенситной с частичными включениями ледебурита.

Следует отметить, что при термодинамическом моделировании не учитываются кинетические факторы, учитывающие взаимодействие межфазных границ, конечные скорости реакций и диффузионный транспорт реагирующих атомов, а также теплоперенос между частицами реагентов и теплопотери в окружающую среду. В связи с этим, результаты термодинамического моделирования нужно рассматривать лишь как некоторое приближение к реальному состоянию многокомпонентной системы при реакционном механическом легировании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием программного продукта Thermo-Calc рассчитаны фазовые диаграммы системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C в интервале температур 300–1400°C, выявлены возможные фазовые превращения при механохимическом легировании в данной композиции. Представленный фазовый комплекс системы позволяет планирование эксперимента для получения износостойкого покрытия с регламентируемыми свойствами в зависимости от цели исследования. Выявленные стабильные и метастабильные композиции могут являться объектом исследования для получения перспективного наплавочного материала с заданными свойствами на основе многокомпонентной системы, что является основой современного материаловедения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu L., Ma S., Fu H. // Front. Mater. 2020. **7**. P. 1–2. https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00059
2. Marques F.P., Bozzi A.C., Scandian C., Tschiptschin A.P. Microabrasion of three experimental cobalt-chromium alloys: Wear rates and wear mechanisms // Wear. 2017. **390–391**. P. 176–183.
3. Криворогова А.С., Ильиных Н.И., Ильиных С.А., Гельчинский Б.Р. // Расплавы. 2020. № 1. С. 87–97. https://doi.org/10.31857/S0235010620010053
4. Al-Joubori A.A., Suryanarayana C. Synthesis of austenitic stainless steel powder alloys by mechanical alloying // J. Materials Science. 2017. **52**. P. 11919–11932.
5. Easo P. George, Dierk Raabe, Robert O. Ritchie. High-entropy alloys // Nature Reviews Materials. 2019. **4**. P. 515–534.
6. Болдырев В.В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009.
7. Jogindra N.S., Sasikumar C. // J. Mater. Process. Tech. 2019. **263**. P. 285–295. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.08.027
8. Suryanarayana C. // Research. 2019. https://doi.org/10.34133/2019/4219812
9. Gorsse S., Senkov O.N. // Entropy. 2018. **20**. № 12. P. 899. https://doi.org/10.3390/e20120899
10. Shah M.S., Ullah N., Ullah B., Shehzad Khan M., Usman T. Thermodynamic analysis and calculations of Fe–Co alloy by modeling and simulation using thermo-calc software // J. Heterocyclics. 2018. **1**. P. 35–38.
11. Mao H., Chen H.-L., Chen Q. TCHEA1: A Thermodynamic Database Not Limited for "High Entropy" Alloys // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2017. **38**. P. 353–368.
12. Самойлова О.В., Трофимов Е.А., Гераскин В.И. Изучение процесса образования карбидов хрома из компонентов расплава системы Cu–Cr–C // Вестник ЮУрГУ. Сер. "Металлургия". 2017. **17.** № 3. С. 13–20.
13. Jain D., Isheim D., Hunter A.H., Seidman D.N. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2016. **47.** № 3872. P. 3860–3872. https://doi.org/10.1007/s11661-016-3569-5

14. Pawar S., Jha A.K., Mukhopadhyay G. // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2019. **78**. P. 288–295.
https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.014
15. Dreizin E.L., Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // J. Materials Science. 2017. **52**. P. 11789–11809.
16. Azabou M., Ibn Gharsallah H., Escoda L., Suñol J.J., Kolsi A.W., Khitouni M. Mechanochemical reactions in nanocrystalline Cu–Fe system induced by mechanical alloying in air atmosphere // Powder Technology. 2012. **224**. P. 338–344.

COMPUTATIONAL STUDY OF THE PHASE COMPOSITION OF THE Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C SYSTEM

F. R. Kapsalamova[1], S. A. Krasikov[2]

[1]*National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan*

[2]*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

A thermodynamic analysis of phase transformations in the multicomponent system Fe–Ni–Cr–Cu–Si-C has been carried out, which is of interest for a promising metallothermal technology for producing a wear-resistant alloy. To assess the phase composition and structure of the alloy, we used a computer calculation of characteristic polythermal sections of the phase diagram of the system using the Thermo-Calc software package (version TCW5), based on numerical modeling of phase equilibrium by the CALPHAD method and using the TTFe – Thermotech Fe-based Alloys Database, which contains information about chemical elements and is intended for calculating stable and metastable phases in multicomponent alloys. Phase transformations were considered at temperatures from 300 to 1400°C and variable contents of alloying elements Ni, Cr, Cu, Si, C with a step of 100°C. The polythermal sections of the phase diagram of the Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C system are calculated and the critical temperatures of phase transformations in the alloy and the chemical compositions of the phases formed in them (α, β, β_2, γ, γ_2, L) are determined. The results of thermodynamic modeling showed that as the alloy based on iron is alloyed, its microstructure becomes more complex and the phase composition changes, which take place during gas-flame surfacing. To study the process of solidification in order to obtain quantitative information about the stages of crystallization of the alloy, the critical temperatures separating them, the composition and amount of precipitated phases, the effect of temperature was revealed. The nature of the temperature dependence of the crystallization of the melt showed a transition at 950°C nonequilibrium crystallization of the melt to the stage of equilibrium, which suggests a fine-grained structure of the coating. Thermodynamic analysis made it possible to predict the ferrite-martensitic structure of the coating with inclusions of ledeburite in the case of metallothermal technology for obtaining a wear-resistant alloy. The constructed polythermal sections showed that the complete dissolution of all components in the liquid phase occurs at a temperature of ~1400°C.

Keywords: thermodynamic modeling, transformations, Thermo-Calc, mechanochemical alloying, surfacing material

REFERENCES

1. Xu L., Ma S., Fu H. // Front. Mater. 2020. **7**. P. 1–2.
https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00059
2. Marques F.P., Bozzi A.C., Scandian C., Tschiptschin A.P. Microabrasion of three experimental cobalt-chromium alloys: Wear rates and wear mechanisms // Wear. 2017. **390–391**. P. 176–183.
3. Krivorogova A.S., Il'inykh N.I., Il'inykh S.A., Gel'chinskiy B.R. // Rasplavy. 2020. № 1. P. 87–97. [In Russian].
https://doi.org/10.31857/S0235010620010053
4. Al-Joubori A.A., Suryanarayana C. Synthesis of austenitic stainless steel powder alloys by mechanical alloying // J. Materials Science. 2017. **52**. P. 11919–11932.

5. Easo P. George, Dierk Raabe, Robert O. Ritchie. High-entropy alloys // Nature Reviews Materials. 2019. **4**. P. 515–534.
6. Boldyrev V.V. Fundamental'nyye osnovy mekhanicheskoy aktivatsii, mekhanosinteza i mekhanokhimicheskikh tekhnologiy [Fundamentals of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies]. Novosibirsk: Izdatel'stvo SO RAN, 2009. [In Russian].
7. Jogindra N.S., Sasikumar C. // J. Mater. Process. Tech. 2019. **263**. P. 285–295. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.08.027
8. Suryanarayana C. // Research. 2019. https://doi.org/10.34133/2019/4219812
9. Gorsse S., Senkov O.N. // Entropy. 2018. **20**. № 12. P. 899. https://doi.org/10.3390/e20120899
10. Shah M.S., Ullah N., Ullah B., Shehzad Khan M., Usman T. Thermodynamic analysis and calculations of Fe–Co alloy by modeling and simulation using thermo-calc software // J. Heterocyclics. 2018. **1**. P. 35–38.
11. Mao H., Chen H-L., Chen Q. TCHEA1: A Thermodynamic Database Not Limited for "High Entropy" Alloys // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2017. **38**. P. 353–368.
12. Samoylova O.V., Trofimov Ye.A., Geraskin V.I. Izucheniye protsessa obrazovaniya karbidov khroma iz komponentov rasplava sistemy Cu–Cr–C [Study of the process of formation of chromium carbides from the melt components of the Cu–Cr–C system] // Vestnik YuUrGU. Ser. "Metallurgiya". 2017. **17**. № 3. P. 13–20. [In Russian].
13. Jain D., Isheim D., Hunter A.H., Seidman D.N. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2016. **47**. № 3872. P. 3860–3872. https://doi.org/10.1007/s11661-016-3569-5
14. Pawar S., Jha A.K., Mukhopadhyay G. // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2019. **78**. P. 288–295. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.014
15. Dreizin E.L., Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // J. Materials Science. 2017. **52**. P. 11789–11809.
16. Azabou M., Ibn Gharsallah H., Escoda L., Suñol J.J., Kolsi A.W., Khitouni M. Mechanochemical reactions in nanocrystalline Cu–Fe system induced by mechanical alloying in air atmosphere // Powder Technology. 2012. **224**. P. 338–344.