

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису**

Філоненко Наталія Юріївна

УДК 669.14.014.294:3:621.785.669.017, 536.71

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗВИТОК НАУКОВО-ТЕХНІЧНИХ ПОЛОЖЕНЬ ПРО ВПЛИВ
ТЕРМОКІНЕТИЧНИХ ФАКТОРІВ НА СТРУКТУРУ ТА МЕХАНІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ ТА ЗАЛІЗА**

05.02.01 – Матеріалознавство
(спеціальність)

13 – Механічна інженерія
(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Н.Ю. Філоненко

(підпис, прізвище та ініціали здобувача)

Науковий консультант: Волчук Володимир Миколайович, доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2025

АНОТАЦІЯ

Філоненко Н.Ю. **Розвиток науково-технічних положень про вплив термодинамічних факторів на структуру та механічні властивості сплавів на основі алюмінію та заліза.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство» (13 – Механічна інженерія). – Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, Український державний університет науки і технологій, ННІ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», Дніпро, 2025.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню впливу термодинамічних факторів, хімічного складу сплавів та сталей, деформаційного та термічного оброблення для отримання сплавів з прогнозованими механічними, експлуатаційними та службовими властивостями. В роботі представлені оригінальні результати теоретичних досліджень лінії термодинамічної стійкості розплавів. Для визначення температури, до якої слід виконувати нагрів сталей та сплавів для зменшення кількості стабільних мікрокомплексів в розплаві, проведено теоретичні розрахунки з використанням термодинамічного підходу, що базується на об'єднанні теорії Гіббса, загального підходу для надання опису фазових переходів у багатокомпонентних системах (Robert В. Griffiths) та, додатково, на врахуванні конфігураційної складової енергії (флуктуацій – спонтанного відхилення фізичної властивості від середнього значення). Слід зазначити, що відомі термодинамічні методи розрахунку термодинамічних функцій та стабільності фаз можуть бути використані тільки за рівноважних умов і не враховують флуктуації. Для визначення термодинамічних функцій фаз в енергії Гіббса було враховано внесок, пов'язаний з флуктуаціями – наближення першого ступеня високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу. Результати розрахунків показали, що для зменшення зародків фаз треба виконати нагрів розплаву вище лінії ліквідусу до 200 °С, що сприятиме

збільшенню однорідності та дисперсності структурних складових сплавів та сталей. Для отримання закономірностей впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження на однорідність розплаву були досліджені модельні бінарні системи евтектичного типу (Fe–B, Al–Cu та Pb–Sb). Із врахуванням внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу в енергії Гіббса для модельних систем Fe–B та Al–Cu отримано залежності температури термодинамічної стійкості розплаву. Для експериментальної перевірки отриманих аналітично результатів щодо впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу на утворення первинних фаз та дисперсність структурних складових було виконано нагрів вище лінії ліквідусу на 50 °C, 100 °C, 150 °C та 200 °C для модельних бінарних систем Fe–B, Al–Cu та Pb–Sb. Для дослідження впливу температур охолодження на структуроутворення розплави після нагріву вище лінії ліквідусу до вказаних температур розливали в клиноподібні ливарні форми. Це дозволило отримати швидкості охолодження $10\text{--}10^4$ °C/с. Температури та швидкості охолодження визначали за допомогою термопар та за геометрією клину. В даній роботі зроблено уточнення температури та вмісту бору евтектики в сплаві системи Fe–B. Застосування квазіхімічного методу з урахуванням флуктуаційних процесів дозволило аналітично отримати праву та ліву гілки діаграми Fe–B, де точка перетину цих гілок – точка евтектики. Крім того, були проведені експериментальні дослідження сплавів системи Fe–B: металографічний, диференційний термічний аналізи. Таким чином, в результаті експериментальних та аналітичних досліджень, проведених в даній роботі, було отримано температуру евтектичного перетворення в системі Fe–B, яка становить 1159 °C. Показано, що збільшення температури нагріву розплаву на 150 °C вище лінії ліквідусу та подальше охолодження зі швидкістю $10^3\text{--}10^4$ °C/с сприяє значному зменшенню кількості первинних фаз: в системі Fe–B – α -Fe в доевтектичних сплавах та, частково, бориду Fe₂B – в заевтектичних сплавах; для сплавів Al–Cu призводить до значного зменшення первинних кристалів фази α -Al в доевтектичних сплавах та фази Al₂Cu в заевтектичних сплавах. Нагрів

сплавів на 100–150 °С вище лінії ліквідусу та подальше охолодження зі швидкістю 10^3 – 10^4 °С/с для сплавів Fe–В та Al–Cu сприяє зменшенню швидкості корозії на 20–35 % та збільшенню відносної зносостійкості до 45 %, а мікрокрихкість сплавів зменшується до 30 % в порівнянні зі зразками без нагріву вище лінії ліквідусу. Отриманий результат щодо покращення фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей сплавів системи Fe–В після нагріву вище лінії ліквідусу до 200 °С та охолодження зі швидкостями 10^3 – 10^4 °С/с можна пояснити тим, що значно збільшується дисперсність евтектики та зменшується довжина границі первинних фаз.

Встановлено, що нагрів вище лінії ліквідусу на 150–170 °С буде пригнічувати первинні фази, сприяти збільшенню дисперсності фаз та зменшенню неоднорідності розподілу хімічних елементів. Для цього, достатньо витримки протягом 7–10 хв. Такий нагрів та швидкість охолодження сприяють зменшенню швидкості корозії до 35 % та мікрокрихкості до 30 %, поліпшенню триботехнічних властивостей (зносостійкість збільшується до 45 %) сплавів у порівнянні зі зразками без такого високого нагріву вище лінії ліквідусу.

У сплавах системи Pb–Sb, незалежно від температури нагріву розплаву вище лінії ліквідусу, швидкості подальшого охолодження та вмісту сурми в сплавах, не відбувається значної зміни фазового складу. Додатковий нагрів розплаву Pb–Sb вище від лінії ліквідусу до 200 °С призводить до утворення дрібнокристалічної евтектичної структури та значно зменшує кількість первинних кристалів свинцю та сурми у порівнянні зі зразками, які мали меншу температуру нагріву вище лінії ліквідусу.

Вперше із врахуванням флуктуацій в енергії Гіббса та вільній енергії розплаву Fe–В–С отримано об'ємну поверхню термодинамічної стійкості, вище якої відбувається значне зменшення стабільних мікрокомплексів первинних фаз в залежності від температури та вмісту бору і вуглецю в сплаві. Показано, що для отримання розплаву системи Fe–В–С, який майже не містить мікронеоднорідної структури у вигляді стабільних мікроділянок з ближнім порядком, достатньо виконати нагрів на 150–200 °С вище лінії ліквідусу.

За результатами експериментальних досліджень побудовано поверхню ліквідусу і показано, що на поверхні ліквідусу в сплавах системи Fe–B–C існує точка перетину двох моноваріантних евтектик та перитектики при вмісті бору 2,9 % мас. та вуглецю 1,3 % мас. при температурі 1102°C.

Запропонований термодинамічний підхід щодо визначення температури розплавів, за якої буде істотне зменшення кількості термодинамічно стійких зародків первинних фаз, був використаний для промислових та дослідно-промислових сталей.

З застосуванням квазіхімічного методу було отримано максимальну розчинність вуглецю, марганцю та кремнію в фазах сплаву системи Fe–C–Mn–Si, що дозволило визначити раціональний вміст елементів в дослідно-промислових сталях, які будуть мати підвищений комплекс механічних властивостей.

Проведено дослідження впливу вмісту вуглецю, марганцю та кремнію на утворення первинних фаз при безперервному литті лабораторних та промислових сталей з вмістом вуглецю 0,35–0,5 % мас. в умовах МЗ «Дніпросталь». Встановлено вплив вмісту марганцю та кремнію на утворення δ-фериту та показано, що в БЛЗ при вмісті марганцю $\geq 0,75$ % мас. та кремнію $\geq 0,45$ % мас. відбувається пригнічення δ-фериту та утворення дендритів γ-заліза. В структурі сталі (БЗЛ) спостерігали утворення надлишкового фериту по границях зерен та окремих включень в зерні. Крім того, в мікроструктурі спостерігали мікросегрегаційні зони, збагачені марганцем та кремнієм. В роботі показано, що нагрів дослідних сталей з вмістом вуглецю 0,35–0,5 % мас. до температури 1650 °C (на 150 °C вище лінії ліквідусу), охолодження зі швидкістю 10–10² °C/хв призводить до зменшення розміру зерна в 2–2,5 рази. При цьому спостерігали зменшення різнозернистості, утворення дрібнодисперсного перліту та дрібнодисперсні включення розміром $\leq 2,5$ мкм. Збільшення швидкості охолодження до 10³ °C/хв сприяє підвищенню дисперсності структури з окремими включеннями фаз розміром $< 2,0$ мкм, які розташовані в зерні, що одночасно призводить до твердорозчинного та дисперсійного зміцнення

сталі та покращення її механічних властивостей. При даній обробці сталей об'ємна частка ділянок, що містять ліквідацію елементів (марганцю та кремнію), зменшується, порівняно зі зразками після безперервного лиття.

Досліджено вплив температури нагріву та швидкості охолодження, тривалості відпуску на формування мікроструктури і механічних властивостей дослідно-промислової сталі К, мікролегованої: алюмінієм, титаном та азотом (умовне позначення К1); алюмінієм та азотом (умовне позначення К2). Після кристалізації мікролегованих сталей відбувається утворення дрібнозернистої структури зі збільшеною об'ємною часткою перліту та зменшеною об'ємною часткою фериту проти сталей марок К, 2 та Т. В структурі сталі К1 спостерігали утворення багатошарових включень, в центрі яких знаходиться метастабільний оксид $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, оточений карбонітридом $(Ti_{0,3} Fe_{0,2})(N_{0,3} C_{0,2})$. При подальшій обробці (деформація при температурі 1260 °С зі ступенем 50 %, нормалізація при температурі 850 °С з охолодженням зі швидкістю 11,0 °С/с та витримка при температурі 550 °С протягом 2 годин) змінюється об'ємна частка та хімічний склад включень – залишаються нітриди та карбонітриди титану, які були розташовані на межах зерен та в об'ємі зерна. Встановлено, що додаткове мікролегування дослідно-промислових сталей алюмінієм, титаном та азотом, алюмінієм та азотом збільшує показники ударної в'язкості та пластичності у порівнянні з вуглецевою сталлю марки Т, 2 та дослідно-промисловою маркою сталі К за рахунок зменшення різнозернистості, дисперсності включень.

В сталі К2 показники міцності, твердості та в'язкості вищі на 15–20 % проти показників для сталі К1. Крім цього, встановлено, що дослідні сталі К1 та К2 мають на 20–30 % меншу зону структурних змін у порівнянні зі сталями марки 2 (ДСТУ ГОСТ 10791:2016) і К (ТУ У 30.2-23365425-713:2020), що свідчить про більшу стійкість до утворення дефектів термічного походження. Вперше показано, що для збільшення дисперсності структури сталі марок К, К1 та К2, для покращення її механічних властивостей треба виконати додатковий нагрів сталей К1 та К2 вище лінії ліквідусу на 150 °С, з подальшим охолодженням зі швидкостями 10^2 – 10^4 °С/с. Порівняльний аналіз розмірів зерен сталей К1 та К2 після нагріву вище лінії

ліквідусу до 150 °C та без нього показав, що використання нагріву сприяє зменшенню розмірів зерен, різнозернистості, дисперсності структури та покращенню механічних властивостей сталей (K2) та (K1): міцність та в'язкість яких збільшилась до 42 %, плинність до 20 % у порівнянні з показниками сталі без нагріву вище лінії ліквідусу. Для покращення зношування металевих виробів можна визначити хімічний склад та режими термічної обробки сталей, але досить часто необхідно використовувати мікролегування сталей дороговартістними хімічними елементами. Для збільшення експлуатаційних властивостей контактної пари можливе зміцнення поверхні за рахунок нанесення поверхневого шару. В даній роботі були використані два підходи – теоретичний та експериментальний для визначення вмісту карбіду бору в насичуючому середовищі. З використанням квазіхімічного методу теоретично була визначена розчинність бору та вуглецю в структурних складових: α -фериті, аустеніті та бориді заліза Fe_2B . Це дозволило обчислити необхідну концентрацію бору та вуглецю в насичуючому середовищі при бороцементації, в результаті якої утворюється поверхневий шар з обмеженою кількістю боридів та збільшеною об'ємною часткою перліту. Крім цього, були проведені експериментальні дослідження впливу вмісту карбіду бору в насичуючій суміші на формування поверхневого шару. Вони показали, що для отримання бороцементованих шарів, що не містять борований шар, вміст карбіду бору не повинен перевищувати 4 %.

Розроблено спосіб бороцементації поверхні низьковуглецевої сталі 20 та показано, що попереднє пластичне деформування інтенсифікує дифузію вуглецю та бору. Запропонований режим впливає на об'ємну частку і розміри фаз, що містять бор, у бороцементованому шарі: зменшується об'ємна частка бориду Fe_2B , збільшується об'ємна частка та дисперсність бороцементиту $Fe_3(CB)$. Отримані бороцементовані шари мали майже в 2 рази більшу глибину, твердість та відносну зносостійкість – до 30–40 % більшу, а мікрокрихкість зменшилась до 20–30 % у порівнянні з цементованими зразками.

Сукупність одержаних у роботі експериментальних та теоретичних результатів щодо керування хімічним складом, завдяки розвитку теоретичних,

методологічних і технологічних основ розробки хімічного складу, параметрів кристалізації, та термічної обробки для підвищення дисперсності структури, поліпшення механічних та експлуатаційних властивостей сплавів та сталей, є основою для подальшого розвитку перспективного науково-практичного напрямку у матеріалознавстві.

Ключові слова: вуглецеві та мікролеговані сталі, термодинамічна стійкість фаз, розчинність хімічних елементів у фазах, механічні властивості, термічна обробка.

SUMMARY

Filonenko N. Yu. **Development of scientific and technical positions on the influence of thermokinetic factors on the structure and mechanical properties of aluminum- and iron-based alloys.** – Qualifying research paper as manuscript.

Thesis for the Academic Degree of a Doctor of Technical Sciences in the specialty 05.02.01 «Materials science» (13 – Mechanical Engineering). – Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov of National Academy of Sciences of Ukraine, Ukrainian State University of Science and Technologies, SEI «Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture», Dnipro, 2025.

The dissertation is devoted to the study of the effect of thermokinetic factors, chemical composition of alloys and steels, deformation and heat treatment on obtaining alloys with predicted mechanical, operational and service properties. The paper presents the original results of theoretical studies of the thermodynamic stability line of melts. To determine the temperature, the heating to which will lead to suppression of the primary phases and an increase in the dispersion of the phases, theoretical calculations are performed using a thermodynamic approach. The thermodynamic approach proposed in this work is based on the combination of Gibbs theory, a general approach for describing phase transitions in multicomponent systems (Robert B. Griffiths), and, additionally, on considering the configurational component of energy (fluctuations, which are spontaneous deviations of a physical property from the average value). It should be noted that known thermodynamic methods for

computing thermodynamic functions and phase stability can be used only under equilibrium conditions and do not take fluctuations into account. To determine thermodynamic functions of phases, in the Gibbs energy the contribution associated with fluctuations is considered – the contribution of the first-degree approximation of high-temperature expansion of the thermodynamic potential. The results of the calculations show that to reduce the nuclei of the primary phases, it is necessary to heat the melt above the liquidus line up to 200 °C, which will contribute to increase in the dispersion of the structural components of alloys and steels. To obtain the regularities of the influence of the heating temperature above the liquidus line and the cooling rate on the phase composition of alloys during solidification, model binary systems of the eutectic type (Fe–B, Al–Cu and Pb–Sb) with different mutual solubility of components are studied. Considering the contribution of the first degree of approximation of the high-temperature expansion of the thermodynamic potential to the Gibbs energy, the temperature dependences of the thermodynamic stability of the melt are obtained for the Fe–B and Al–Cu model systems. To experimentally verify the analytically obtained results regarding the influence of the heating temperature above the liquidus line on the formation of primary phases and the dispersion of structural components, heating above the liquidus line by 50 °C, 100 °C, 150 °C and 200 °C was performed for the Fe–B, Al–Cu and Pb–Sb model binary systems.

To study the effect of cooling temperatures on structure formation, melts after heating above the liquidus line to the specified temperatures were poured into wedge-shaped casting molds. This made it possible to obtain cooling rates of $10\text{--}10^4$ °C/s. The temperatures and cooling rate were determined using a thermocouple and by the geometry of the wedge. In this work, the temperature and boron content of the eutectic in the Fe–B system alloy is clarified. The application of the quasi-chemical method, considering fluctuation processes, makes it possible to analytically obtain the right and left branches of the Fe–B diagram, where the intersection point of these branches is the eutectic point. In addition, experimental studies of alloys of the Fe–B system were carried out: metallographic, differential thermal analysis. Thus, as a result of the

experimental and analytical studies carried out in this work, the eutectic transformation temperature in the Fe–B system is obtained, which occurs to be 1159 °C.

It is shown that an increase in the heating temperature of the melt above the liquidus line by 150 °C and subsequent cooling at a rate of 10^3 – 10^4 °C/s contributes to a significant decrease in the number of primary phases: in the Fe–B system – α -Fe in hypoeutectic alloys and partially Fe₂B boride in hypereutectic alloys; for Al–Cu alloys it leads to a significant reduction of primary crystals of the α -Al phase in hypoeutectic alloys and the Al₂Cu phase in hypereutectic alloys. Heating of Fe–B and Al–Cu alloys to 100–150 °C above the liquidus line and further cooling at a rate of 10^3 – 10^4 °C/s contributes to a reduction in the corrosion rate by 20–35 % and an increase in relative wear resistance to 45 %, and the microbrittleness of alloys decreases to 30 % compared to samples without heating above the liquidus line. The obtained result regarding the improvement of the physical and chemical, and operational properties of the Fe–B alloys after heating above the liquidus line to 200 °C and cooling at rates of 10^3 – 10^4 °C/s can be explained by the fact that the dispersion of the eutectic significantly increases and the length of the boundary of the primary phases decreases.

It has been revealed that heating above the liquidus line to 150–170 °C will suppress the formation of primary phases and contribute to an increase in the dispersion of phases, regardless of the chemical composition of the alloy, when holding for 7–10 min. Such heating and cooling rate contribute to a reduction in corrosion rate by up to 35 % and micro-brittleness by up to 30 %, and to an improvement in tribotechnical properties (wear resistance increases by up to 45 %) of alloys compared to samples without such high heating above the liquidus line. In Pb–Sb alloys, regardless of the temperature of heating the melt above the liquidus line, the rate of further cooling, and the content of antimony in the alloys, there is no significant change in the phase composition. Additional heating of the Pb–Sb melt above the liquidus line to 200 °C leads to the formation of a fine-crystalline eutectic structure and significantly reduces the number of primary lead and antimony crystals compared to samples that had a lower heating temperature above the liquidus line. For the first time, considering the fluctuations in the Gibbs energy and in the free energy of the Fe–B–C melt, a volume

surface of thermodynamic stability is obtained, above which there is a significant decrease in the stable microcomplexes of the primary phases depending on the temperature and the content of boron and carbon in the alloy. It is shown that in order to obtain a homogeneous melt of the Fe–B–C system, which does not contain a micro-inhomogeneous structure in the form of stable microareas with short-range order, it is necessary to heat it to 150–200 °C above the liquidus line.

Based on the results of experimental studies, a liquidus surface is constructed and it is shown that on the liquidus surface in the Fe–B–C alloys there is a point of intersection of two monovariant eutectics and peritectics at the boron content of 2.9 wt. % and carbon of 1.3 wt. % at the temperature of 1102 °C.

The proposed thermodynamic approach to determining the melt temperature, at which there will be a significant decrease in the number of thermodynamically stable nuclei of primary phases, is used for industrial, and research and industrial steels. Using a quasi-chemical method, the maximum solubility of carbon, manganese, and silicon in δ - and α -ferrite, austenite, and cementite of the Fe–C–Mn–Si alloy is obtained, which makes it possible to determine the rational content of elements in research and industrial steels that will have an improved complex of mechanical properties.

Studies of the effect of carbon, manganese and silicon content on the formation of primary phases during continuous casting of laboratory and industrial steels with a carbon content of 0.35–0.5 wt. % was carried out in the conditions of the “Dniprostal” Metallurgical Plant. It is shown that in as-cast billets with a content of manganese of ≥ 0.75 wt. % and silicon of ≥ 0.45 wt. % δ -ferrite is suppressed and γ -iron dendrites are formed from the melt. In the structure of steel (as-cast billets), the formation of excess ferrite along grain boundaries and separate inclusions in grains is observed. In addition, microsegregation zones enriched in manganese and silicon are observed in the microstructure. The work shows that heating experimental steels with a carbon content of 0.35–0.5 wt. % and increased content of manganese and silicon up to a temperature of 1650 °C (150 °C above the liquidus line), cooling at a rate of 10–10² °C/min leads to a decrease in grain size by 2–2.5 times. At the same time, a decrease in grain size, the formation of finely dispersed pearlite, and finely dispersed inclusions with a size

of $\leq 2.5 \mu\text{m}$ are observed. An increase in the cooling rate to $10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ suppresses ferrite along the grain boundaries, contributes to the formation of a more uniform pattern with individual inclusions of phases $< 2 \mu\text{m}$ in size, which are located in the grain, that simultaneously leads to solid-soluble and dispersion hardening of steel and improvement of its mechanical properties. With this treatment of steels, the volume fraction of areas containing liquation of elements (manganese and silicon) decreases, compared to specimens after continuous casting.

The effect of heating temperature and cooling rate, duration of tempering on the formation of microstructure and mechanical properties of research and industrial steel K, microalloyed with aluminum, titanium and nitrogen (key K1), aluminum and nitrogen (key K2) is studied. After crystallization of microalloyed K1 and K2 steels, the formation of a fine-grained structure with increased volume fraction of pearlite and reduced volume fraction of ferrite occurs, compared to K, 2 and T steel. In the structure of K1 steel, the formation of multilayer inclusions is observed, with metastable oxide $(\text{Al, Ti})_2(\text{O, N})_3$ in the center surrounded by carbonitride $(\text{Ti}_{0.3} \text{Fe}_{0.2})(\text{N}_{0.3} \text{C}_{0.2})$. During further processing (deformation at a temperature of $1260 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ with a degree of 50 %, normalizing at the temperature of $\sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ and exposure at the temperature of $\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 hours), the volume fraction and chemical composition of the inclusions change – nitrides and carbonitrides of titanium, which were located on the grain boundaries and in the grain volume, remain.

It is established that additional microalloying of research and industrial steels with aluminum, titanium and nitrogen, aluminum and nitrogen increases the indexes of impact toughness and plasticity compared to carbon T, 2 steel and research and industrial K steel, due to the reduction of grain sizes, dispersion of inclusions. In K2 steel, indexes of strength, hardness and viscosity are higher by 15–20 % compared to indicators for K1 steel. In addition, it is established that experimental K1 and K2 steels have a 20–30 % smaller zone of structural changes compared to steels of grade 2 (DSTU GOST 10791:2016) and K (TU U 30.2-23365425-713:2020), which indicates about greater resistance to the formation of defects of thermal origin. It is shown for the first time that to increase the homogeneous dispersed structure of K, K1 and K2

steel, to improve its mechanical properties, additional heating of K1 and K2 steels above the liquidus line to 150 °C, with further cooling at rates of 10^2 – 10^4 °C/s is necessary. A comparative analysis of the grain sizes of K1 and K2 steels after heating above the liquidus line to 150 °C and without it shows that use of heating contributes to a decrease in grain sizes, dispersion of the structure and improvement of the mechanical properties of steels (K2) and (K1): strength and viscosity increases to 42 %; fluidity – up to 20 % compared to the parameters of steel without heating above the liquidus line. To improve the wear of metal products, the chemical composition, and modes of heat treatment of steels can be determined, but quite often, it is necessary to use microalloying of steels with expensive chemical elements. To increase the operational properties of the contact pair, it is possible to strengthen the surface by coating. In this work, two approaches – theoretical and experimental – are used to determine the boron carbide content in the saturating medium.

Using a quasi-chemical method, the solubility of boron and carbon in the phases (α -ferrite, austenite, and iron boride Fe_2B) is determined theoretically. This enables to find the necessary concentration of boron and carbon in the saturating medium during boron cementation, which results in the formation of a surface layer with a limited amount of borides and increased volume fraction of pearlite. Besides, experimental studies of the influence of the content of boron carbide in the saturating mixture are carried out. It is shown that to obtain boron-cemented layers, which do not contain a boronized layer, the content of boron carbide should not exceed 4 %.

The method of boron cementation of the surface of low-carbon steel 20 is developed and it is shown that prior plastic deformation intensifies the diffusion of carbon and boron. The proposed regime affects the volume fraction and sizes of boron-containing phases in the boron-cemented layer: the volume fraction of Fe_2B boride decreases, the volume fraction and dispersion of $\text{Fe}_3(\text{CB})$ boron cementite increases. The resulting boron-cemented layers have about twice the depth, hardness, and relative wear resistance of up to 30–40 % above, and microfragility decreased to 20–30 % compared to cemented specimens. The totality of experimental and theoretical results obtained in the work as for controlling the chemical composition, due to the

development of theoretical, methodological and technological bases for the development of chemical composition and crystallization parameters, and heat treatment to increase the homogeneity of the structure, to improve the mechanical and operational properties of alloys and steels is the ground for further development of a promising scientific and practical direction in materials science.

Keywords: carbon and microalloyed steels, thermodynamic stability of phases, solubility of chemical elements in phases, mechanical properties, heat treatment.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

1. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Вплив однорідності розплавів на механічні і експлуатаційні властивості сталей та сплавів: **Монографія**. Дніпро: «Журфонд», 2023. 288 с. ISBN 973-966-934-415-1.

2. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko O. I., Kononenko G. A. Influence of overheating and cooling rate on the structures and properties of alloys of the Fe–B system. *Materials Science*. 2019. Vol. 55, No. 3. P. 440–446. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00323-x>. (**Scopus, Web of Science**)

3. **Filonenko N. Yu.** The Physical and Thermodynamic Functions of Borides. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. Vol. 18, № 1. P. 58–63. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.58-63>. (**Web of Science**)

4. **Filonenko N. Yu.**, Galdina O. M., Kochenov A. V. Thermodynamic Functions of Fe₃B Borides. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, № 2. P. 139–143. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.2.139-143>. (**Scopus, Web of Science**)

5. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Структурний стан та фізико-хімічні властивості стопів системи Al–Cu. *Металофізика та новітні технології*. 2020. Vol. 42, No. 5. С. 611–620. <https://doi.org/10.15407/mfint.42.05.0611>. (**Scopus**)

6. **Filonenko N. Yu.**, Galdina A. N., Babachenko A. I., Kononenko G. A. Structural State and Thermodynamic Stability of Fe–B–C Alloys. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, № 4. P. 437–444. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.437-444>. (**Scopus, Web of Science**)

7. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Вплив вмісту Карбону, Мангану та Силіцію на утворення структурних складових за безперервного лиття криць. *Металофізика та новітні технології*. 2023. Т. 45, № 7. С. 873–882. <https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0873>. (**Scopus, Web of Science**)

8. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko O. I., Kononenko G. A., Domina E. A. Solubility of Carbon, Manganese and Silicon in γ -Iron of Fe–Mn–Si–C alloys. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, № 3. P. 525–529. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.525-529>. (**Scopus, Web of Science**)

9. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko O. I., Kononenko H. A., Safronova O. A. Influence of the contents of chemical elements and the procedure of deformation and heat treatment on the formation of phase composition of wheel steel. *Materials Science*. 2022. Vol. 58, № 2. P. 190–195. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00648-0>. (**Scopus, Web of Science**)

10. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Галдіна О. М. Вплив мікролегування Титаном на структуроутворення та механічні властивості криць. *Металофізика та новітні технології*. 2024. Т. 46, Вип. 11. С. 1085–1093. <https://doi.org/10.15407/mfint.46.11.1085>. (**Scopus, Web of Science**)

11. **Filonenko N. Yu.**, Bereza O. Yu., Pilyaeva S. B. Effect of Plastic Prestraining of 25 Steel on the Diffusion Saturation of its Surface with Boron and Carbon. *Materials Science*. 2015. Vol. 51, № 2. P. 172–179. <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9825-9>. (**Scopus, Web of Science**)

12. **Filonenko N.**, Babachenko O., Bartashevskaya L., Kononenko G., Ivanov N. Influence of overheating and cooling rate on the structure and physicochemical properties of Al–Cu Alloys. *Solid State Phenomena*. 2019. Vol. 291. P. 42–51. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.291.42>. (**Scopus**)

13. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Математичне моделювання стійкості первинних фаз при кристалізації сплаву Fe–C–Mn–Si–Ti–Al–N. *Математичне моделювання*. 2021. № 2(45). С. 103–113. [https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(45\)2021.246965](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(45)2021.246965).

14. **Філоненко Н. Ю.**, Баскевич О. С. Моделювання розчинності металів X (Cr, Mn, Co, Ni, Cu) у фериті. *Математичне моделювання*. 2017. № 2(37). С. 35–37.

15. **Філоненко Н. Ю.**, Галдіна О. М. Вплив карбону на фізичні та структурні властивості бориду Fe₂B. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2016. Т. 17, № 2. С. 251–255. <https://doi.org/10.15330/pcss.17.2.251-255>.

16. Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., **Філоненко Н. Ю.**, Хулін А. М. Розробка математичної моделі розрахунку теплового поля за перетином залізничної рейки при термічній обробці. Будівництво, матеріалознавство, машинобудування. Стародубовські читання. 2018. № 104. С. 31–35. <http://srd.pgasa.dp.ua:8080/xmlui/handle/123456789/2929>.

17. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Дослідження впливу деформаційної та термічної обробки на фазовий склад сталі. *Український журнал будівництва та архітектури*. 2021. №6 (006). С. 75–82. <https://doi.org/10.30838/J.BPSACEA.2312.281221.75.817>.

18. **Філоненко Н. Ю.**, Баскевич О. С. Дослідження структури та фазового складу дифузійного шару в залежності від умов обробки. Будівництво, матеріалознавство, машинобудування. Стародубовські читання. 2016. Вип. 89. С 184–188.

19. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Дослідження структури та механічних властивостей сталей марки Т та К+Al+N+Ti після лиття та гарячої пластичної деформації (ГПД). *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2021. № 2. С. 11–16. <https://doi.org/10.15588/1607-6885-2021-3-02>.

20. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Вплив температури нагрівання та швидкості охолодження на формування структурних складових у сталях. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2022. №1(96). С. 44–49. <https://doi.org/10.30838/J.PMNTM.2413.240422.44.842>.

21. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Сафронова О. А. Вплив швидкості охолодження та перегріву вище лінії ліквідусу на формування структурних складових. *Науково-технічний журнал «Металознавство та обробка металів»*. 2022. Т. 28, № 2. С. 3–10. <https://doi.org/10.15407/mom2022.02.003>.

22. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Дослідження морфології багатосарових включень в сплавах системи Fe–C–Mn–Si–Ti–Al–N. *Метал і лиття України*. 2022. Vol. 30, No. 3(330). С. 64–70.

23. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Волчук В. М. Вплив комплексного мікролегування алюмінієм, титаном та азотом на структурний склад та механічні властивості вуглецевих сталей. *Теорія і практика металургії*. 2022. №2 (133). С. 53–58.

24. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Волчук В. М. Вплив хімічного складу, температури нагріву та швидкості охолодження на формування структурних складових сталей. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2023. № 1(100). С. 52–60. <https://doi.org/10.30838/J.PMNTM.2413.280323.52.945>.

25. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Волчук В. М. Вплив температури нагріву та швидкості охолодження на формування структурних складових сталей при затвердінні. *Теорія і практика металургії*. 2023. №2(139). С. 10–15.

26. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Вплив мікролегування титаном, алюмінієм та азотом вуглецевої сталі на особливості структури та механічні властивості. *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. 2023. Вип. 37. С. 522–534. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2023-37-522-533>.

27. **Філоненко Н. Ю.**, Піляева С. Б. Спосіб насичення сталевих виробів бором та вуглецем. **Патент на винахід**, Україна № а 110304, С23С, 8/06, від 10.12.2015, Бюл. № 23.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

28. Filonenko N., Babachenko O. I., Kononenko G. A., Baskevich A. S. Investigation of Carbon, Manganese and Silicon Solubility in α -Iron of Fe–Mn–Si–C Alloys. IEEE International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2020), Zatoka, Ukraine, 9-13 Nov. 2020. P. 01NSSA01(4 p.). <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309708>. (**Scopus, Web of Science**)

29. Filonenko N., Bartashevskaya L., Haldina O. Improvement of mechanical and operational steel characteristics by strengthening the surface. E3S Web of Conferences. 8th International Conference “Physical & Chemical Geotechnologies” 2024, 09 September 2024. Vol. 567. 01023 (13 p.). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202456701023>. (**Scopus**)

30. Filonenko N. Yu., Pilyaeva S. B. Estimation of carbon solubility in iron boride Fe₂B. *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*: Book of Abstracts. The 7th International Conference Physics of Liquid Matter. May 27–30, 2016, Kyiv, Ukraine: Kyiv, 2016. P. 52.

31. Філоненко Н. Ю., Галдіна О. М., Іванов М. А. Фазові перетворення у сплавах системи Al–Cu. *Фізичні явища в твердих тілах*: Матеріали XIII Міжнародної конференції, Харків. 5–8 грудня 2017 р. Харків. С. 29.

32. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Fe₃B borides formation mechanism in Fe–B alloys. *МКФТТТН-XVI* (присвячена пам’яті професора Дмитра Фреїка): XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем. Івано-Франківськ. 15–20 травня, 2017. Івано-Франківськ. С. 277.

33. Філоненко Н. Ю. Баскевич О. С. Вплив карбону на фізичні та структурні властивості фаз Fe₂B та FeB. *Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту*: 77 Міжнародна науково-практична конференція. Дніпро. 11–12 квітня 2017 р. Дніпро. С. 308–310.

34. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Investigation for the phase transformations and phase composition of Fe–B–C system alloys. *International Meeting on Materials for Electronic Applications* (IMMEA-2015), September 09–12, 2015. Marrakech, Morocco. P. 98.

35. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Study of the effect of overheat temperature on a state of Pb–Sb alloys. *Physics of Liquid Matter: Modern Problems (PLMMP-2018): Conference DVD, Book of Abstracts 8th International Conference*. Kyiv. May 18–22, 2018. Kyiv. P. 166.

36. Filonenko N. Yu., Bartashevskaya L. I., Ivanov N. A. Influence of overheating and cooling rate on the structure and physicochemical properties of Al–Cu alloys. *Physical & Chemical Geotechnologies: Materials of the International Scientific & Practical conference*. Дніпро, 10–11 жовтня 2018. С. 134-135.

37. Філоненко Н. Ю., Галдіна О. М. Термодинамічна стабільність розплавів Fe–В–С. *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали XIV Міжнародної конференції*, Харків, 3–5 грудня 2019 р. Харків, С. 31.

38. Filonenko N., Babachenko A. I., Kononenko G. A., Bartashevskaya L. The influence of the heating temperature above the liquidus line and the cooling rate on the structural state and mechanical properties of steels. *Development and Design of Modern Materials and Products: 1st International Scientific and Practical Conference*, Dnipro, October 25–27, 2022. С. 68.

39. Філоненко Н. Ю. Розчинність бору та вуглецю в α -Fe. *Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту: Тези 80 Міжнародної науково-практичної конференції*, Дніпро, 23-24 квітня 2020 р. Дніпро. С. 242-243.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

40. **Філоненко Н. Ю.,** Галдіна О. М. Дослідження термодинамічної стійкості сплавів системи Fe–В. *Журнал фізичних досліджень*. 2020. Т. 24, № 1. С. 1601-1–1601-7. <https://doi.org/10.30970/jps.24.1601>. (**Scopus, Web of Science**)

41. **Filonenko N. Yu.** Structural state and thermodynamic stability of Al–Cu alloys. *International Journal of Modern Physics B*. 2020. Vol. 34, No. 8. 2050057 (11 pages). <https://doi.org/10.1142/S0217979220500575> (**Scopus, Web of Science**).

42. **Filonenko N. Yu.,** Galdina A. N. Effect of the overheat temperature and cooling rate on a structure of Al–Cu system alloys. *Вісник ХНУ, серія «Фізика»*. 2017. Вип. 27. С. 11–15.

43. **Filonenko N. Yu.**, Galdina A. N. Solubility of boron and carbon in γ -iron of Fe–B–C alloys. *Journal of Physics and Electronics*. 2019. Vol. 27, № 1. P. 31–36. <https://doi.org/10.15421/331905>.

44. **Філоненко Н. Ю.** Дослідження лінії ліквідусу на діаграмі стану Fe–B. *East European Journal of Physics*. 2018. № 4. P. 87–92. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2018-4-10>. (**Web of Science**)

45. **Філоненко Н. Ю.** Термодинамічні функції моноборидів XB (X=Ti, Mn, Fe, Co). *East European Journal of Physics*. 2016. Vol. 3, No. 4. С. 72–77. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2016-4-08>. (**Web of Science**)

46. **Філоненко Н. Ю.** Термодинаміка та структурний стан сплавів системи Pb–Sb. *East European Journal of Physics*. 2018. Vol. 5, No. 1. С. 55–60. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2018-1-06> (**Web of Science**).

47. **Filonenko N. Yu.**, Galdina O. M. Liquidus surface and spinodal of Fe–B–C alloys. *East European Journal of Physics*. 2020. № 1. P. 75–82. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-1-06>. (**Scopus and Web of Science**)

48. **Filonenko N. Yu.**, Galdina A. N. Effect of carbon on physical and structural properties of FeB iron monoboride. *East European Journal of Physics*. 2016. No. 2. P. 49–53. (**Web of Science**)

49. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko A. I., Kononenko G. A., Baskevich A. S. Solubility of carbon, manganese and silicon in α -iron of Fe–Mn–Si–C alloys. *East European Journal of Physics*. 2020. № 4. С. 90–94. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-4-12>. (**Scopus and Web of Science**)

50. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko O. I., Kononenko H. A., Baskevich A. S. Investigation of the structural composition of Fe–Mn–Si–Ti–Al–N–C alloys and the solubility of elements in α -iron. *East European Journal of Physics*. 2021. № 4. С. 120–123. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-4-14>. (**Scopus та Web of Science**)

51. **Filonenko N. Yu.** Solubility of boron and carbon in ferrite of the Fe–B–C system alloys. *East European Journal of Physics*. 2019. № 2. P. 52–57. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2019-2-08>. (**Scopus and Web of Science**)

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ	25
ВСТУП.....	27
РОЗДІЛ 1. ВПЛИВ ЗОВНІШНИХ ФАКТОРІВ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ	40
1.1. Вплив вмісту вуглецю, кремнію та марганцю на структурний склад та механічні властивості сталей	41
1.2. Вплив температури нагріву та швидкості охолодження на формування структурних складових сталей та сплавів	49
1.3. Вплив додаткових легуючих елементів (титан, алюміній та азот) на фазовий склад та механічні властивості сталей	53
1.4. Сучасні уявлення про вплив температури на формування структури евтектичних сплавів	57
1.4.1. Фазовий склад та фазові перетворення в сплавах системи Al–Cu.....	58
1.4.2. Фазовий склад та фазові перетворення в сплавах системи Pb–Sb.....	65
1.4.3. Фазовий склад та фазові перетворення в сплавах системи Fe–V.....	69
1.5. Фазовий склад та фазові перетворення в сплавах системи Fe–V–C.....	73
1.6. Вплив деформації сталей та сплавів на дифузію вуглецю та бору при насиченні поверхні сталі	80
1.7. Постановка завдань досліджень	82
1.8. Список використаних джерел у розділі 1	83
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	84
2.1. Матеріали досліджень.....	84
2.2. Методики визначення механічних властивостей.....	93
2.3. Модельні сплави.....	93
2.3.1. Сплави системи Fe–V.....	94
2.3.2. Сплави системи Al–Cu.....	96
2.3.3. Сплави системи Pb–Sb.....	97
2.4. Сплави системи Fe–V–C	98

2.5. Методика досліджень фізичних властивостей сплавів	98
2.6. Корозійна стійкість у кислих та нейтральних середовищах	99
2.7. Дифрактометричний фазовий аналіз.....	99
2.8. Мікрорентгеноспектральний аналіз	101
2.9. Диференціальний термічний аналіз	101
2.10. Методика отримання поверхневих шарів.....	103
2.11. Дослідження на знос сплавів	104
2.12 Висновки до розділу 2	104
2.13 Список використаних джерел у розділі 2	104
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНИЙ СТАН, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІНАРНИХ СПЛАВІВ ЕВТЕКТИЧНОГО ТИПУ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНА СТІЙКІСТЬ РОЗПЛАВІВ.....	105
3.1. Вплив термодинамічних факторів на структуроутворення та механічні властивості модельних бінарних сплавів.....	105
3.1.1. Розрахунок термодинамічної стійкості розплаву системи Fe–V	106
3.1.2. Вплив температури нагріву до 200 °С розплаву модельної системи Fe–V та швидкості охолодження ($10\text{--}10^4$ °C/c) на утворення первинних фаз при кристалізації, структурний стан, механічні та хімічні властивості	111
3.1.2.1. Розрахунок лінії ліквідусу та температури евтектичного перетворення для сплавів системи Fe–V.....	111
3.1.2.2. Розрахунок вільної енергії бориду Fe ₂ V з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву.....	114
3.1.2.3. Розрахунок вільної енергії γ-заліза з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву.....	116
3.1.2.4. Розрахунок вільної енергії розплаву з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву.....	118
3.1.2.5. Розрахунок лінії ліквідусу для системи Fe–V	118

3.1.3. Вплив нагріву розплаву та швидкості охолодження на структуроутворення та фізико-хімічні властивості сплавів системи Fe–V	119
3.2. Вплив нагріву розплаву та швидкості охолодження на структурний стан та фізико-хімічні властивості сплавів системи Al–Cu	137
3.3. Вплив нагріву розплаву та швидкості охолодження на структурний стан сплавів системи Pb–Sb	162
3.4 Висновки до розділу 3	173
3.5. Список використаних джерел у розділі 3	174
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ФУНКЦІЙ ФАЗ У СПЛАВАХ СИСТЕМИ Fe–V–C .	175
4.1. Дослідження фазового складу сплавів системи Fe–V–C	175
4.2. Поверхня термодинамічної стійкості розплаву системи Fe–V–C	187
4.2.1. Розрахунок спінодальної поверхні розплаву системи Fe–V–C з використанням енергії Гіббса	187
4.2.2. Розрахунок спінодалі розплаву системи Fe–V–C з використанням вільної енергії розплаву	192
4.3. Висновки до розділу 4	195
4.4. Список використаних джерел у розділі 4	196
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ШВИДКОСТІ ОХОЛОДЖЕННЯ ТА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПРИ БЕЗПЕРЕРВНОМУ ЛИТТІ СТАЛЕЙ	197
5.1. Дослідження впливу швидкості охолодження та хімічного складу на формування структурного стану при безперервному литті сталей	197
5.2. Дослідження впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу на формування фазового складу сталей	212
5.3. Висновки до розділу 5	227
5.4. Список використаних джерел у розділі 5	229
РОЗДІЛ 6. РОЗРОБКА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТЕРМІЧНОГО ЗМІЦНЕННЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ	230

6.1. Розробка хімічного складу і режимів термічної обробки конструкційних сталей з підвищеною стійкістю до зношування.....	230
6.2. Розробка термодинамічних параметрів кристалізації для отримання сталей з підвищеними механічними властивостями	266
6.3. Висновки до розділу 6	280
6.4. Список використаних джерел у розділі 6	282
РОЗДІЛ 7. ДИФУЗІЙНЕ НАСИЧЕННЯ ПОВЕРХНІ СТАЛІ 20 БОРОМ ТА ВУГЛЕЦЕМ	283
7.1. Розчинність бору та вуглецю в фериті сплавів системи Fe–B–C.....	283
7.2. Розчинність бору та вуглецю в аустеніті сплавів системи Fe–B–C.....	291
7.3. Розчинність вуглецю в бориді заліза Fe ₂ B.....	297
7.4. Вплив попереднього пластичного деформування сталі 20 на дифузійне насичення її поверхні бором та вуглецем.....	302
7.5. Висновки до розділу 7	315
7.6. Список використаних джерел у розділі 7	317
ВИСНОВКИ.....	318
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	322
Додаток А. СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	346
Додаток Б. АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ.....	353

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

ОЦК	– об’ємноцентрована кубічна решітка
ГЦК	– гранецентрована кубічна решітка
n	– кількість елементів в системі
H	– ентальпія
U	– внутрішня енергія
μ	– хімічний потенціал
x	– масовий вміст елементів у сполуці
C_p	– теплоємність
S	– ентропія системи
P	– тиск
y_i	– масовий вміст елементів
Z	– координаційне число
0G_i	– енергія Гіббса чистих компонент системи
ΔG	– різниця вільних енергій Гіббса
dG	– повний диференціал енергії Гіббса
T_L	– температура ліквідусу
D	– детермінант стійкості
L_{ij}	– енергія взаємодії між елементами
R	– універсальна газова стала (8,31 Дж/(моль·К))
k	– стала Больцмана
H_μ	– мікротвердість
H_c	– коерцитивна сила
F	– енергія Гельмгольца
D	– коефіцієнт дифузії
ПД	– пластична деформація

ГПД	– гаряча пластична деформація
L	– розмір кристалітів, Å
ξ	– ступінь попередньої деформації, %
c_0	– початковий вміст елемента в сполуці
t	– час насичення поверхні
a	– параметр кристалічної решітки
П	– перліт
Ф	– ферит
ТО	– термічна обробка

ВСТУП

Сутність науково-практичної проблеми полягає в розвитку технічних та теоретичних основ прогнозування та керування фазовим складом та структурним станом сплавів на основі заліза та алюмінію за рахунок використання вдосконалених термодинамічних підходів, впливу температури нагріву розплавів вище лінії ліквідусу для збільшення дисперсності структури, корегування хімічного складу сталей з використанням вдосконаленої теорії визначення розчинності елементів в фазах та впливу мікролегування на фазовий склад конструкційних сталей для отримання сталей з підвищеними експлуатаційними та механічними властивостями. Нові результати ґрунтуються на отриманні закономірностей формування структурних складових сплавів і сталей під дією термодинамічних факторів, хімічного складу та режимів термічної обробки сталей, дослідженні термодинамічних функцій фаз з урахуванням флуктуацій та розчинності хімічних елементів в структурних складових у сплавах та сталях, дослідженні особливостей дифузії. Практичне значення роботи полягає в розробці механізмів термодинамічного впливу для отримання перспективних промислових сталей з підвищеними механічними та експлуатаційними характеристиками.

Обґрунтування вибору теми дослідження. Сучасний етап розвитку техніки потребує розробки сплавів на основі заліза та алюмінію з підвищеним комплексом механічних та експлуатаційних властивостей. Тому пошук ефективних шляхів керування структуроутворенням ще на етапі виготовлення сталей та сплавів є актуальним завданням матеріалознавства.

Механічні характеристики сталей визначаються структурними складовими, їх морфологією та дисперсністю. Як відомо, на механічні характеристики конструкційних сталей має значний вплив структура перліту – зменшення відстані між пластинами в перліті призводить до підвищення зносостійкості сталі. Крім цього, дисперсність, розміри, морфологія, об'ємна частка та розподіл окремих включень теж впливають на зносостійкість сталі. Існує низка відомих методів впливу на механічні, службові та експлуатаційні

характеристики сталей перлітного класу. Одними з методів є визначення оптимального вмісту базових хімічних елементів в сталі, використання мікролегування та інше. Таким чином, для отримання вдосконалених сталей з поліпшеними механічними властивостями необхідне подальше дослідження впливу вмісту вуглецю, легуючих та мікролегуєчих елементів, режимів термічної обробки. Потрібний рівень механічних та експлуатаційних властивостей сталей досягається не тільки за рахунок визначення раціонального хімічного складу сталей, а також шляхом керування процесами кристалізації та структуроутворення.

З літературних джерел (І. С. Мірошніченко, А. А. Бочвар, Р. У. Кан та інші) відомо, що при збільшенні швидкості охолодження сплавів до 10^4 – 10^6 °C/c спостерігається подрібнення зерен, утворення метастабільних та пригнічення первинних фаз, утворення квазіевтектики, вплив на дендритну ліквідацію елементів, що призводить до збільшення однорідності структури та механічних властивостей.

Сталі, залежно від застосування, мають фіксований хімічний склад та відповідні режими термічної обробки. Застосування великих швидкостей охолодження в промисловості при виготовленні сталей має певні технологічні труднощі. Але отримання сталей, які зміцнені дрібнодисперсними включеннями, з підвищеними механічними властивостями є актуальною проблемою як з технічної точки зору, так і з точки зору розвитку фундаментальних знань.

Таким чином, для збільшення однорідності структурних складових потрібно знайти термодинамічні фактори впливу на розплав.

Наразі з літературних джерел (Я. І. Френкель, В. І. Данілов, Г. Стюарт, Е. С. Філіпов та інші) відомо, що в розплаві відбувається утворення мікрокомплексів (або кластерів, сиботаксів), в межах яких зберігається ближній порядок атомів. Відомо, що розплави евтектичних бінарних сплавів при температурах вище лінії ліквідусу виявляють значні відхилення від впорядкованого розподілу атомів, що призводить до нетипової залежності фізичних величин (в'язкості, густини, електропровідності тощо) від

температури. Дослідники це пов'язують з тим, що при збільшенні температури нагріву вище температури ліквідусу відбувається зменшення кількості стабільних мікрокомплексів. Отже, існує температура (лінія термодинамічної стійкості), вище якої відбудеться значне зменшення кількості стійких мікрокомплексів. Слід зазначити, що використання різних експериментальних методик для визначення температури, за якої суттєво зменшиться кількість стабільних мікрокомплексів в розплаві, супроводжується низкою технологічних складнощів, а отримані різними дослідниками результати не є однозначними.

Існують дослідження (Б. А. Бауман, Б. А. Хасіна та інші) впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження сталей на дисперсність структури та механічні властивості, але літературні дані щодо температури, за якої почнеться значне зменшення кількості стабільних мікрокомплексів в розплаві, відрізняються.

Таким чином, вся доступна інформація щодо впливу температури нагріву сталей вище лінії ліквідусу, після охолодження від якої відбувається збільшення однорідності та дисперсності структурних складових, недостатня для того, щоб встановити узагальнюючі закономірності.

Для прогнозування фазового складу сплавів та сталей використовують термодинамічні функції. Але відомі методи розрахунку термодинамічних функцій фаз можуть бути використані тільки за рівноважних умов і не враховують флуктуаційні процеси (випадкове відхилення фізичної величини від її середнього значення), які мають місце за високих температур. Таким чином, урахування флуктуацій у енергії Гіббса фаз дозволить збільшити точність теоретично визначеного температурного інтервалу існування фаз, що особливо важливо у високотемпературній ділянці. В процесах утворення фаз в сталях та сплавах велику роль відіграє розчинність легуючих та мікролегуєчих елементів в фазах. Дані про розчинність цих елементів, в залежності від температури, дозволяють прогнозувати фазовий склад сплавів в процесі кристалізації та подальшого охолодження. Як відомо, експлуатаційна надійність і довговічність виробів зі сталей та сплавів залежить не тільки від рівня їх механічних

характеристик (твердості, границі плинності, пластичних і в'язких характеристик та інших), але й від експлуатаційних показників (зносоустійкості, контактності та інших). Створення нових, більш зносоустійких матеріалів має важливе науково-практичне значення для підвищення довговічності різних сталевих виробів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Переважну більшість досліджень виконано у відділі проблем деформаційно-термічної обробки конструкційних сталей Інституту чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України (ІЧМ НАНУ).

Здобувачка брала участь у виконанні науково-дослідних тем «Розвиток наукових основ формування залізовуглецевих сплавів і управління їх структурою і властивостями» в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт Національної академії наук України, в яких залучалася в якості виконавця («Дослідження особливостей формування хімічної неоднорідності в вуглецевих сталях ($C=0,4-0,6$ % мас.) і її спадкового впливу на мікроструктуру та механічні властивості металопродукції залізничного призначення» (№ держреєстрації 0120U101186 (2020–2022 рр.)); «Розробка науково обґрунтованого комплексу технологічних рішень виробництва залізничних рейок нового покоління з підвищеними експлуатаційними властивостями» (№ ДР 0117U004145 (2017–2019 рр.)) та за цільовою програмою наукових досліджень НАН України «Перспективні конструкційні та функціональні матеріали з тривалим терміном експлуатації, фундаментальні основи їх одержання, з'єднання та обробки»: «Розробка науково обґрунтованих технологічних рішень виробництва і ефективного використання високоміцного фасонного прокату в інноваційних будівельних і транспортних конструкціях» (№ ДР 0117U004153 (2017–2021 рр.)).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає у вирішенні науково-практичної проблеми – підвищення механічних, службових та експлуатаційних властивостей сплавів на основі алюмінію та сталей з вмістом вуглецю 0,35–0,65 % мас. шляхом зменшення різнозернистості та дисперсності структурних складових, науково обґрунтованого вибору хімічного складу з використанням

теоретичних розрахунків розчинності хімічних елементів в фазах, дослідженням термодинамічних функцій фаз, визначенням закономірностей дії термокінетичних факторів при затвердінні сталей, дослідження особливостей дифузії за вдосконаленою методикою.

Для досягнення поставленої мети визначено наступні наукові та практичні завдання:

1. Теоретично отримати лінію термодинамічної стійкості сплавів та експериментально виконати перевірку отриманих результатів на бінарних модельних сплавах з різним хімічним складом.

2. Встановити раціональний вміст хімічних елементів у конструкційних вуглецевих сталях з вмістом вуглецю 0,50–0,65 % мас. для отримання сталей з поліпшеними механічними властивостями.

3. Дослідити вплив хімічного складу та мікролегування, режимів обробки на особливості формування структури та механічні властивості конструкційних сталей з вмістом вуглецю 0,50–0,65 % мас. та з підвищеним вмістом кремнію та марганцю.

4. Встановити закономірності впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження вуглецевих сталей з вмістом вуглецю 0,50–0,65 % мас. на особливості структуроутворення, механічні, експлуатаційні та фізико-хімічні властивості.

5. Дослідити вплив таких факторів, як швидкість охолодження, вміст кремнію та марганцю у вуглецевих сталях з вмістом вуглецю 0,35–0,60 % мас. на формування структурних складових при безперервному литті.

6. Встановити закономірності щодо утворення первинних фаз в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C, побудувати тривимірну поверхню ліквідусу системи Fe–B–C, що дозволить визначити раціональний склад насичуючого середовища (вміст бору та вуглецю) для бороцементації.

7. Визначити закономірності впливу хімічного складу насичуючого середовища та режимів термообробки низьковуглецевих сталей на глибину, фазовий склад, механічні та службові властивості бороцементованих шарів.

Розробити спосіб насичення поверхні низьковуглецевих сталей бором та вуглецем для отримання бороцементованих шарів, що не містять борованій шар, з підвищеними механічними та експлуатаційними властивостями, у порівнянні з цементованими шарами.

Об'єкт дослідження – процеси формування структурного стану, механічних та експлуатаційних властивостей в залежності від термодинамічних факторів сталей та сплавів.

Предмет дослідження – закономірності впливу температури нагріву, швидкості охолодження, хімічного складу, розчинності компонентів в фазах на процеси формування структури, особливості дифузії хімічних елементів при насиченні поверхні та механічні властивості сталей та сплавів.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань в дисертаційній роботі використано наступні методи аналізу: рентгеноструктурний фазовий, металографічний, хімічний, диференційний термічний, спектральний пошаровий, локальний мікроспектральний, мікродюретричний, електронна мікроскопія. Проведено дослідження комплексу механічних та фізико-хімічних властивостей, випробування на абразивний знос. Обробку результатів досліджень та математичні розрахунки виконано з використанням чисельних математичних методів пакету Maple. Теоретичні розрахунки розчинності елементів проведено з використанням комбінаторного методу.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в обґрунтуванні впливу хімічного складу, температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження, розчинності елементів у фазах, особливостей дифузії на поліпшення комплексу механічних властивостей сплавів та сталей, а саме:

1. Вперше з урахуванням флуктуацій теоретично із застосуванням термодинамічного підходу, запропонованого в даній роботі, на основі рівняння енергії Гіббса отримано лінії термодинамічної стійкості (спінодаль) модельних сплавів Fe–B, Al–Cu, Pb–Sb, Fe–B–C та вуглецевих сталей з вмістом вуглецю

0,35–0,65 % мас. Цей підхід дозволяє теоретично прогнозувати фазовий склад, температуру утворення фаз та відрізняється від відомих методів тим, що у ньому враховано флуктуаційні процеси, які притаманні рідкому стану сплавів.

2. Вперше встановлено, що нагріву сплавів Fe–B, Al–Cu, Pb–Sb вище лінії ліквідусу на 150–170 °C та витримки протягом 7–10 хв достатньо для значного зменшення об'ємної частки первинної фази, збільшення дисперсності структури, що, як наслідок, сприяє зменшенню швидкості корозії до 35 % та мікрокрихкості до 30 %, збільшенню зносостійкості до 45 % сплавів, у порівнянні зі сплавами без такого високого нагріву вище лінії ліквідусу.

3. Вперше встановлена залежність між вмістом бору та вуглецю в насичуючому середовищі при бороцементатації та структурою, глибиною, та механічними властивостями поверхневого шару. Показано, що при вмісті карбиду бору 4,0–4,5 % в насичуючому середовищі відбудеться утворення бороцементованого шару глибиною до 2,2 мм з більшою твердістю на 15–20 % та відносною зносостійкістю на 20–35 %, та меншою крихкістю на 20–30 %, у порівнянні із зразками з цементованим шаром, отриманим за тих же самих технологічних умов. На основі теоретичних та експериментальних досліджень розроблено методику отримання бороцементованих шарів з поліпшеними механічними властивостями.

4. Вперше встановлено, що нагрів дослідних вуглецевих сталей (з вмістом C=0,50–0,65 % мас., марганцю 0,70–0,90 % мас. та кремнію 0,83–0,90 % мас.), мікролегованих системами алюміній–азот та титан–алюміній–азот, на 150–170 °C вище ліквідусу та подальше охолодження на повітрі зі швидкістю 1,5 °C/c сприяє збільшенню границі міцності та ударної в'язкості на 40–42 %, а границі плинності – на 20–24 %, у порівнянні з механічними властивостями цих же сталей, отриманих традиційним способом. Встановлено, що така термодинамічна дія призводить не тільки до збільшення дисперсності структурних складових, а й до однорідності розподілу марганцю та кремнію. Даний результат, згідно із встановленими закономірностями, дозволяє проводити раціональне корегування технології виготовлення високоміцних сталей різного призначення.

5. Вперше теоретично отримано поверхню термодинамічної стійкості розплаву системи Fe–B–C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C та зроблено уточнення щодо закономірностей утворення фаз при кристалізації, в залежності від вмісту бору та вуглецю в сплавах. Це дозволило розробити спосіб бороцементації, який захищений патентом України на винахід.

6. Удосконалено квазіхімічний метод для розрахунку вмісту хімічних елементів в сталях. Запропонований метод надає можливість моделювати фазовий склад сталей в залежності від вмісту хімічних елементів і відрізняється від класичного квазіхімічного методу тим, що було використано асимптотичний розв'язок системи рівнянь, а це дало змогу підвищити точність розрахунку.

7. Отримали подальший розвиток уявлення про термодинамічну стійкість фаз. Встановлено, що фаза (Al, Ti)₂(O, N)₃ є метастабільною та втрачає термодинамічну стійкість за температури 1150 °C. Встановлено, що після деформаційного та термічного оброблення вуглецевих сталей (C=0,50–0,65 % мас., Mn=0,70–0,90 % мас., Si=0,83–0,90 % мас.), мікролегованих системою титан–алюміній–азот) не фіксували фазу (Al, Ti)₂(O, N)₃, а спостерігали окремі включення легованого цементиту, нітридів та карбонітридів, що забезпечило підвищення твердості та пластичності сталі. Одержаний результат показав, що деформаційне та термічне оброблення сталі треба проводити при температурі не нижче за 1150 °C.

8. Отримали подальший розвиток уявлення про вплив титану в системі мікролегування титан–алюміній–азот вуглецевих сталей (C=0,50–0,65 % мас., Mn=0,70–0,90 % мас., Si=0,83–0,90 % мас.) на особливості структуроутворення. Встановлено, що при кристалізації сталі формуються двофазні включення (розміром 2–5 мкм), в центрі яких розташована метастабільна фаза (Al, Ti)₂(O, N)₃, оточена карбонітридом (Ti_{0,3}, Fe_{0,2})(N_{0,3}, C_{0,2}), окремі включення нітридів та карбонітридів титану, карбідів.

9. Отримали подальший розвиток уявлення про вплив мікролегування на механічні властивості вуглецевих сталей. Встановлено, що вуглецева сталь (C=0,50–0,65 % мас., Mn=0,70–0,90 % мас., Si=0,83–0,90 % мас.), яка додатково

мікролегована алюмінієм та азотом, має на 10–15 % вищі показники границі міцності, границі плинності та пластичності у порівнянні зі сталлю, мікролегованою комплексом алюміній, титан та азот за рахунок зменшення різнозернистості та підвищення дисперсності включень. Вказана вуглецева сталь може бути рекомендована для виготовлення продукції залізничного призначення.

Практичне значення отриманих результатів:

- розроблено хімічний склад сталі та температурні параметри термічної обробки, що в сукупності забезпечило отримання високого комплексу механічних властивостей дослідної сталі К1 (мас. %: C=0,55–0,60; Si=0,80–0,90; Mn=0,77–0,90; Al=0,013–0,030; N=0,015–0,020; P≤0,010; S≤0,015; V≤0,05; Cr≤0,3; Ni≤0,25; Ti≤0,005; Cu≤0,25). Встановлено, що додаткове мікролегування сталі марки К алюмінієм та азотом підвищує ударну в'язкість та пластичність, призводить до зменшення розмірів зерна на 15–17 % у порівнянні зі сталями марок 2, Т та К без такого мікролегування. Цей структурний параметр позитивно впливає на механічні властивості залізничних коліс, а саме, в'язкість руйнування та підвищує в цілому експлуатаційну надійність цих виробів. Результати дисертації можуть бути використані на виробництві: сталь К1 може бути використана при виробництві залізничних коліс в умовах «ІНТЕРПАЙП НТЗ», що підтверджено актом впровадження;

- встановлено, що нагрів вуглецевих сталей (мас. %: C=0,55–0,60; Si=0,80–0,90; Mn=0,77–0,90; P≤0,010; S≤0,015; V≤0,05; Cr≤0,3; Ni≤0,25; Cu≤0,25), мікролегованих комплексом алюміній–титан–азот, алюміній–азот, на 150 °С від лінії ліквідусу сприяє збільшенню однорідності структури та зменшенню ліквідації хімічних елементів. Результати порівняльних випробувань механічних та експлуатаційних характеристик зразків дослідних сталей після нагріву вище лінії ліквідусу до 150°С та сталей без такого високого нагріву показали, що після нагріву відбулось підвищення механічних властивостей, що підтверджено свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 126998 від 03.06.2024;

- розроблено та захищено патентом України на винахід (№ а 110304, С23С, 8/06, від 10.12.2015, Бюл. № 23) спосіб насичення сталевих виробів бором та вуглецем, що надає змогу отримати поверхневі бороцементовані шари товщиною до 2,2–2,4 мм, що не містять борований шар та зміцнені фазами, які містять бор, що забезпечують більшу твердість та зносостійкість покриття в широкому діапазоні температур проти цементованих шарів, отриманих за тих же умов. Запропонований метод відрізняється від інших тим, що дифузійна зона за заявленим способом не містить карбідної сітки, яка може привести до утворення тріщин. Спосіб включає попереднє пластичне деформування зі ступенем деформації 25–28 %, дифузійне насичення зразків, яке здійснювалося в дві стадії: витримка за температури 780–800 °С протягом години з подальшим нагрівом до температури 950–970 °С та витримкою протягом 4 годин. Контейнер виймають із печі та охолоджують на повітрі. Запропонований спосіб насичення поверхні сталі буде сприяти утворенню дрібнодисперсних борвмісних фаз. Цей спосіб може бути використаний для зміцнення сталевих виробів, які зазнають поверхневого зношування в результаті навантаження. Спосіб поверхневого зміцнення сталей шляхом бороцементування може бути використаний на підприємстві ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» для підвищення експлуатаційної надійності як окремих деталей, так і машин та механізмів в цілому для зниження їх собівартості порівняно з деталями із легованих сталей, що підтверджено відповідним актом впровадження;

- розроблено методику термодинамічного підходу щодо стабільності фаз з урахуванням флуктуаційних процесів, прогнозування межі розчинності фаз у структурних складових, використання нагріву вище лінії ліквідусу до 150–170 °С для збільшення однорідності структури, впливу на формування первинних фаз та підвищення комплексу механічних властивостей, особливостей дифузії бору та вуглецю при насиченні поверхні сталей і може бути використано у наукових дослідженнях та навчальному процесі в Національному технічному університеті «Дніпровська політехніка», Українському державному університеті науки і технологій, інших наукових установах і навчальних закладах, які займаються

проблемами структуроутворення в залежності від умов впливу на металеві сплави.

Особистий внесок здобувача. Аналітичний огляд, визначення мети і завдань досліджень, проведення експериментальних та теоретичних досліджень, обробка й аналіз отриманих результатів виконані особисто авторкою.

Особистий внесок здобувачки [1] полягав у визначенні мети, постановці задачі, в обґрунтованому визначенні методів дослідження, проведенні експериментальних та теоретичних досліджень, аналізі та систематизації отриманих результатів, обговоренні та узагальненні результатів, підборі моделей та підходів, аналізі результатів та оцінці їх достовірності. Авторкою на основі теоретичних розрахунків з використанням термодинамічного підходу з урахуванням флуктуацій визначено температуру додаткового нагріву сплавів та сталей вище лінії ліквідусу для збільшення однорідності структури, механічних та експлуатаційних властивостей. Всі результати, що винесені на захист, отримані здобувачкою особисто. Роботи [3, 41, 44–46, 51] надруковані без співавторів. В роботах, опублікованих із співавторами, особистий внесок дисертантки полягає в: удосконаленні термодинамічного підходу з урахуванням внеску, пов'язаного з флуктуаціями – внесок наближення першого ступеня високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу для бінарних та багатокомпонентних сплавів, вдосконалення квазіхімічного методу [1, 3, 4, 6, 8, 9, 11–14, 40, 41, 44–51]; виконанні теоретичних розрахунків термодинамічної стійкості та функцій фаз, визначенні термодинамічної стійкості розплавів бінарних систем та тернарної системи та сталей, розчинності хімічних елементів в фазах, визначенні раціонального вмісту хімічних елементів в сталях, взаємодифузії бору та вуглецю при бороцементациї, аналізі та узагальненні отриманих результатів [1, 3, 4, 6, 8, 9, 11, 13–15, 40, 41, 43–51]; постановці задач, експериментальних дослідженнях, аналізі результатів, обговоренні з науковим консультантом та співавторами й узагальненні результатів [2, 5, 7–9, 16, 17, 19–26]; постановці задачі, виконанні експериментальних досліджень, аналізі результатів впливу мікролегування системами алюміній–азот, титан–алюміній–

азот дослідних сталей ($C=0,50-0,70$ % мас.) з підвищеним вмістом марганцю та кремнію на фазовий склад після лиття та після деформаційного й термічного оброблення – на механічні та службові властивості сталей [1, 9, 17, 19, 22, 26]; постановці задачі, виконанні експериментальних досліджень, встановленні закономірностей впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження на фазоутворення, механічні, триботехнічні та корозійні властивості модельних бінарних сплавів (Fe–B, Al–Cu та Pb–Sb), вуглецевих сталей ($C=0,50-0,65$ % мас.) [1–5, 40–42, 44–46]; постановці задачі, встановленні закономірностей впливу титану на фазовий склад вуглецевих сталей, мікролегованих алюмінієм та азотом, титаном, з вмістом вуглецю $0,50-0,65$ % мас. та з підвищеним вмістом марганцю та кремнію [1, 10, 22, 23, 26]; теоретичному дослідженні термодинамічних функцій й стійкості фаз $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ та Al_2O_3 і доведенні, що деформаційне та термічне оброблення повинно бути виконано при температурі не нижче 1150 °C [13, 22]; постановці задачі, встановленні закономірностей впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження на фазовий склад та механічні властивості вуглецевих сталей з вмістом вуглецю $0,30-0,65$ % мас. [1, 7, 24–26]; експериментальному дослідженні фазового складу та температури ліквідусу, та побудові поверхні ліквідусу сплавів системи Fe–B–C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C; теоретичній побуді поверхні термодинамічної стійкості сплавів системи Fe–B–C [6, 47, 51]; експериментальному визначенні складу насичуючого середовища для отримання бороцементациї, механічних та триботехнічних властивостей бороцементованого шару [11, 18]; розроблено спосіб бороцементациї сталевих виробів, який захищено патентом України на винахід [27].

Апробація матеріалів дисертації. Результати дисертації обговорювалися на міжнародних та всеукраїнських конференціях: XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Івано-Франківськ, 2017 р.); XIII, XIV Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 2017 р., 2019 р.); IV Міжнародна наукова конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 2017 р.); 77, 80 Міжнародна практична

конференція «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту» (Дніпро, 2017 р., 2020 р.); Міжнародна конференція «Стародубовські читання: Будівництво, матеріалознавство, машинобудування» (Дніпро, 2016 р.); International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (PLMMP) (Kyiv, Ukraine, 2016 р., 2018 р.); IEEE International Conference on Nanomaterials: Application and Properties (NAP-2020) (Zatoka, Ukraine, 2020 р.); International Meeting on Materials for Electronic Applications (IMMEA-2015, Marrakech, Morocco, 2015); E3S Web of Conferences: 8th International Conference «Physical & Chemical Geotechnologies» (PCG-2024), International Scientific and Practical Conference «Physical and Chemical Geotechnologies» (Dnipro, 2018 р.); 1st International Scientific and Practical Conference «Development and Design of Modern Materials and Products» (Dnipro, 2022 р.).

Публікації. Основні положення, результати та висновки дисертаційної роботи відображено в **51** науковій публікації, з яких **основні наукові результати: 27** праць, з яких **25** статей (21 у наукових фахових виданнях України (8 включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та/ або Web of Science) та 4 статті у зарубіжних наукових періодичних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та/ або Web of Science, одна **монографія**, один **патент** на винахід України; апробація результатів дисертації в **12 тезах доповідей** на конференціях, з яких 1 включена до наукометричної бази Scopus та 1 до Scopus та Web of Science; **12** праць, які **додатково** відображають наукові результати дисертації серед яких: 4 публікації включені до наукометричної бази Web of Science та 6 до Scopus та Web of Science.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі анотації, вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел і 2 додатків. Повний обсяг роботи становить 356 сторінок, в тому числі: 292 сторінок основного тексту, 155 рисунків, 29 таблиць, список використаних джерел з 258 найменувань на 24 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ВПЛИВ ЗОВНІШНИХ ФАКТОРІВ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ

(Огляд літератури)

Однією із важливих науково-практичних задач матеріалознавства є отримання сплавів та сталей з прогнозованими механічними, службовими та експлуатаційними властивостями. Цього можна досягти шляхом керування фазовим складом та фазовими перетвореннями, які відбуваються в сталях та сплавах. Розробка сплавів та сталей із заданими структурними, фізичними та механічними характеристиками (твердість, зносостійкість, пластичність та інші) є важливою як з точки зору практичного використання сталей та сплавів, так і з точки зору розвитку фундаментальних уявлень про процеси, що відбуваються за рівноважних та нерівноважних умов.

Наразі в сучасній науковій літературі накопичено достатньо багато як експериментального, так і теоретичного матеріалу щодо особливостей формування структурних складових бінарних, тернарних, багатокомпонентних сплавів та сталей: впливу температури нагріву на фізичні властивості розплавів, на подальше утворення фаз при різних швидкостях охолодження [1–6], формування первинних фаз при кристалізації [7–8], розрахунку термодинамічних функцій фаз за рівноважних умов [9–10], впливу попередньої обробки сплавів на процеси формування структурних складових [11–13]. Ці питання набувають значення при практичному застосуванні параметрів кристалізації сплавів та сталей, які впливають на формування первинних фаз та подальші фазові перетворення при затвердінні сталей та сплавів, оскільки вони позначаються на дисперсності перліту та окремих включень і, як наслідок, на комплексі механічних властивостей виробів. Наразі питання підвищення експлуатаційної надійності і довговічності сталей, які досягаються обґрунтованим вибором хімічного складу, регулюванням дисперсністю фазового складу, є актуальними. Відомо, що в процесі експлуатації сталі піддаються впливу статичних, динамічних і циклічних навантажень, циклічним впливам

високих температур і напружень. Напруження, що виникають при контакті сталей, є основною причиною всіх пружно-пластичних деформацій і, в значній мірі, теплових явищ, що призводять до руйнування поверхні кочення [14–15]. Тому особливості формування структурних складових під впливом різних зовнішніх умов є актуальною задачею. У той же час, теоретичні та прикладні положення в цьому напрямку потребують подальшого поглиблення і систематизації.

1.1. Вплив вмісту вуглецю, кремнію та марганцю на структурний склад та механічні властивості сталей

Перитектичне перетворення, яке виникає під час безперервного лиття, сприяє утворенню дефектів, особливо при виробництві високоякісної сталі Fe – C – Mn – Si. Точне прогнозування перитектичного діапазону складу сталі є важливою практичною задачею, оскільки це дозволить запобігти утворенню дефектів лиття і прокатки внаслідок неоднорідності структури.

Система Fe–C–Si–Mn є однією з базових систем, на основі якої можуть бути створені промислово важливі високоміцні та високопластичні сталі, що мають широке застосування в промисловості, зокрема, в залізничному транспорті.

Перитектична реакція сталі є важливим способом перетворення сплаву Fe–C з вмістом вуглецю від 0,10 % до 0,53 % мас. на початковій стадії затвердіння [16–17]. При безперервному литті сталі при кристалізації первинний високотемпературний δ -ферит реагує із залишковим розплавом сталі L з утворенням аустеніту (γ -фаза). В процесі затвердіння різниця в кристалічній структурі між δ -фазою (структура BCC) і γ -фазою (структура FCC) призводить до великого об'ємного стиснення, що викликає нерівномірне охолодження первинної оболонки у ливарній формі, утворюючи, таким чином, оболонки з різною товщиною та високим рівнем ймовірності розтріскування [18]. При збільшенні переохолодження набагато нижче за температуру ліквідусу перитектичне перетворення може відбуватись за механізмом: керованої дифузії, керованої дифузії з клітинною/дендритною морфологією та масивною

трансформацією [18]. У тих випадках, коли перитектичне перетворення не відбувається шляхом масових перетворень, воно регулюється механізмом керованої дифузії. При перитектичному перетворенні в сталі при безперервному литті нерівномірне охолодження приблизно на 6 % супроводжує прогресування некогерентної границі фаз δ/γ та до 4 % невідповідність між коефіцієнтами теплового розширення фаз δ і γ . Крім цього, треба враховувати нерівномірне розсіювання перегріву внаслідок турбулентності потоку розплаву, взаємну залежність тепловіддачі та усадки від величини міжфазного зазору, конусність стінки форми та термічні деформації форми. Ці зміни призводять до утворення нерівномірної оболонки, а невідповідність коефіцієнтів теплового розширення призводить до накопичення напружень та утворення поздовжнього розтріскування [18].

З одного боку, зміна зони перитектичної реакції змінить вміст δ -фериту в кінці кристалізації, з другого боку, фазове перетворення може збільшити деформацію стиску масивного типу. Крім того, перитектичне перетворення при безперервному литті сталей може бути завершено за мить, якщо швидкість охолодження сталі перевищує критичне значення [18].

На рис. 1.1 показана псевдобінарна фазова діаграма Fe–C з вмістом 0,45 % Si, 1,5 % Mn, 0,010 % S, 0,008 % P і 0,02 % Al (мас.), відповідно до якої при вмісті вуглецю в сталі понад 0,53 % мас. перитектична реакція не відбувається, а при вмісті вуглецю в інтервалі від 0,4 % мас. до 0,53 % мас. перитектична реакція може відбуватись в дуже вузькому температурному інтервалі [18]. Крім цього, показано [18], що утворення тріщин при безперервному литті сталей визначається складом сплаву та швидкістю охолодження. Максимальна вірогідність утворення тріщин зміщується в бік низьковуглецевої еквіваленти зі збільшенням швидкості охолодження сталі.

Розтріскування при безперервному литті сталі може відбутися легко, якщо склад сталі знаходиться близько до точки перитектики. Поверхнє розтріскування включає поздовжнє поверхнє, поперечне та зірчасте розтріскування [19]. Одним із підходів зменшення розтріскування сталі є підбір

легуючих елементів та вмісту вуглецю в сталі. Слід зазначити, що при високому вмісті Mn, Al або Si в сталі, зона співіснування фаз $L+\delta+\gamma$ збільшується (рис. 1.1) [18].

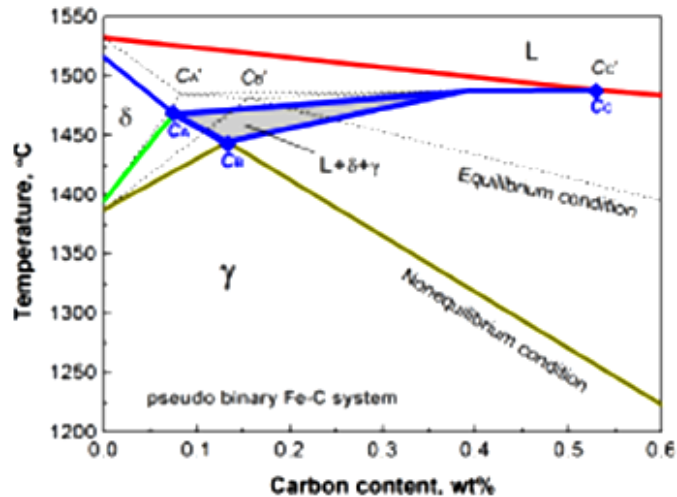


Рисунок 1.1 – Псевдобінарна фазова діаграма Fe–C з вмістом 0,45 % Si, 1,5 % Mn, 0,010 % S, 0,008 % P і 0,02 % Al [18]

У випадках, коли фазове перетворення δ -фериту в аустеніт відбувалося шляхом масового перетворення, перитектичної реакції не спостерігалось [19–20]. Крім того, в роботі визначено, що легування системи Fe–C кремнієм призводить до збільшення переохолодження фаз при кристалізації та впливає на фазові перетворення в сталі.

При дослідженні сплавів системи Fe–0,3C–2,5Mn–1,5Si % мас. авторами роботи [21] було показано, що після охолодження сплавів з температури 900 °C до 370 °C відбулось утворення мартенситу та на границях рейок спостерігали вміст вуглецю до 20 % ат. Після відпуску мартенситу при температурах 300–200 °C більша частина мартенситу перетворилась в карбіди (θ , ϵ і η) та нестехіометричні карбіди [21]. Встановлено існування $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ двофазної рівноваги в ділянці діаграми при вмісті вуглецю від 0,24 до 0,57 мас. %, та α' , де мартенсит буде більш збагачений вуглецем (від 0,57 до 1,58 мас. % C) та показано, що при цьому можливе пригнічення утворення карбідів [21]. Слід зазначити, що дослідження системи Fe–C за умов швидкого охолодження, при швидкості до 10⁵ °C/c та відпуску показали, що існує $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ двофазна рівновага

при вмісті вуглецю від 0,24 до 0,57 % мас. та α' -мартенсит, збагачений вуглецем (від 0,57 до 1,58 % мас.) [22].

На рис. 1.2 зображено вплив легуючих елементів на фазову діаграму Fe – C [23]. В інтервалі від 0,1 % мас. до 0,6 % мас. вуглецю на рис. 1.1 відображений фазовий перехід $L+\delta \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$ [20, 23]. Автори статті [20] показали, що при легуванні сталі марганцем та кремнієм відбувається зсув на діаграмі точки перитектики вліво, а температура знижується. Крім цього, при кристалізації сплаву можливе співіснування фаз – L, δ та γ -заліза (рис. 1.2).

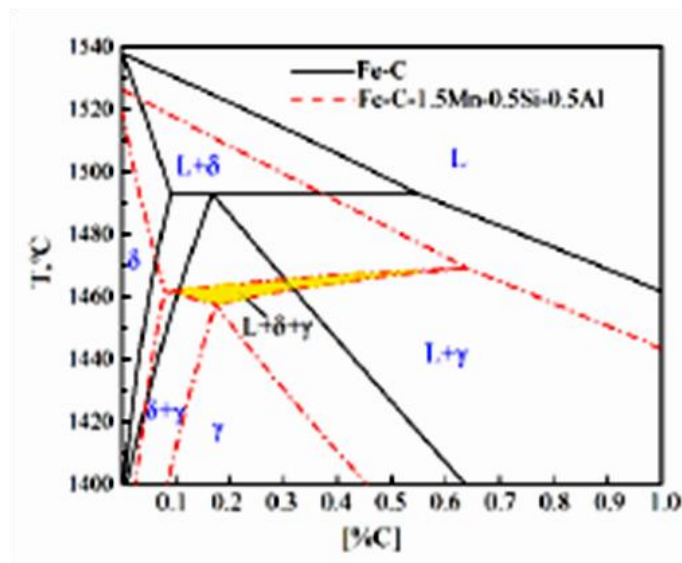


Рисунок 1.2 – Метастабільна діаграма системи Fe–C [20]

В сплавах системи Fe–0,2%С–0,5%Si–2%Mn–0,8%Al можливе утворення мікросегрегацій в междендритному просторі, де концентрації елементів можуть бути близькими до ~1%С, ~1-2%Si, ~4–6%Mn, ~0,6%Al [24]. В роботі показано, що при температурі 751 °С в низьковуглецевому сплаві Fe–С–Mn–Si відбувається утворення фериту по границях зерен, які були збагачені Mn (і, ймовірно, Si) [25]. Таким чином, зі збільшенням вмісту кремнію в сплавах системи Fe–С–Si збільшується мікросегрегація кремнію та марганцю на границях зерен. При сумісному легуванні сплавів марганцем та кремнієм, фіксували більш активне насичення границь зерен кремнієм, спостерігали конкуренцію між атомами марганцю, кремнію та вуглецю, яка потребує подальших досліджень [25].

Дослідження комбінованих ефектів Si і Mn може бути ще більш актуальним, через їх спільну сегрегацію не тільки в перліті, але також по границях зерен [26].

Взаємодія між атомами Si і Mn призводить до додаткового підвищення температури початку рекристалізації, тобто до ефекту гальмування цього процесу [26]. Експериментальні дослідження початку перекристалізації виявили, що температура T_s значною мірою залежить від вмісту марганцю та швидкості нагріву сталей. Різниця в температурі початку рекристалізації між сплавами з 0,1% мас. і 2 мас.% Mn коливається від 0 до 50 °C, що залежить від швидкості нагріву та концентрації кремнію в сталі. Крім цього, в роботі [26] показано, що після гарячої деформації сталей з різним вмістом марганцю та кремнію спостерігається смугаста структура, яка утворюється внаслідок нерівномірного розподілу марганцю. Дослідження дифузійної рухливості марганцю, кремнію та вуглецю в сталі виявили, що коефіцієнт дифузії в δ -фериті атомів марганцю значно вищий, ніж у атомів кремнію та майже співпадає з коефіцієнтом дифузії вуглецю, але в аустеніті коефіцієнти дифузії цих елементів майже однакові [27]. В роботі [28] вказано, що найбільший коефіцієнт дифузії має Si.

За результатами досліджень [28] було показано, що внаслідок розподілу елементів в сплаві Fe-C-0,32Si-1,6Mn-0,01P-0,015S відбувається зменшення ділянки перитектики (рис. 1.3). У порівнянні з іншими авторами [20, 23], перитектичне перетворення в сталі Fe-C-0,32Si-1,6Mn-0,01P-0,015S відбувається при вмісті вуглецю до 0,43 % мас [28].

Автори роботи [28] показали, що якщо перитектичне фазове перетворення відбувається в діапазоні крихких температур (тобто $ZDT < T_B < LIT$), напруження усадки перевищує міцність сталі при високій температурі, то це легко призведе до поздовжніх тріщин на границях зерен за кристалізації сталі при безперервному литті. При дослідженні сталі, що містить вуглецю 0,1–0,16 % мас., марганцю 0,77 % мас. та кремнію 0,15 % мас. спостерігали утворення тріщин при вмісті вуглецю 0,1 % мас. Отриманий результат пояснюють тим, що

після утворення первинної фази залишок розплаву не встигає компенсувати стискання. При збільшенні вмісту вуглецю в сталі збільшується мікросегрегація марганцю [29]. Дослідження кристалізації сталі з вмістом 0,1% C, 0,45% Si, 1,2% Mn, 0,008% S, 0,01% P та 0,02% Al мас. зі швидкістю охолодження 10 °C/с показали, що перитектичне перетворення в такій сталі відбувається протягом 0,05 с, тобто майже миттєво [29].

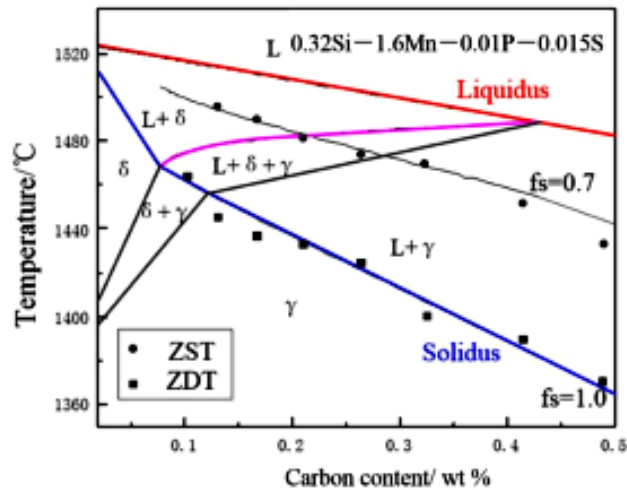
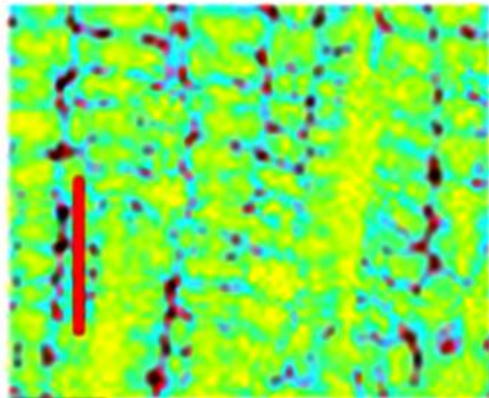


Рисунок 1.3 – Нерівноважна псевдобінарна фазова діаграма Fe–C [28]

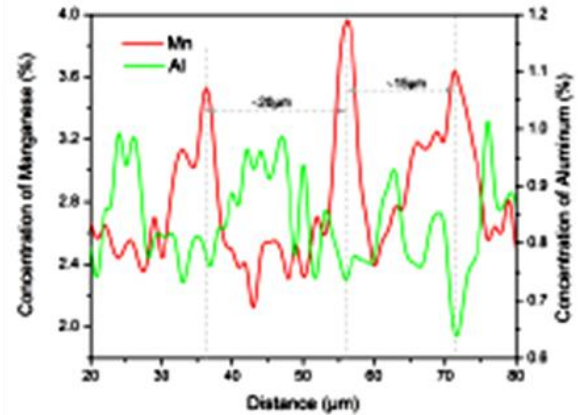
На γ -кристалах спостерігалися «деформаційні смуги», що свідчать про перитектичне перетворення в сталі, яке пов'язане зі значним стисненням під час початкової кристалізації [18]. Для перитектичних сплавів при безперервному литті помічали, що при збільшенні вмісту вуглецю величина шорсткості поверхні та коефіцієнт теплового стискання зменшуються, що свідчить про те, що ступінь усадки при $\delta \rightarrow \gamma$ -перетворенні поступово зменшується [30].

Слід зазначити, що перитектична реакція призводить до зменшення зворотних дифузій, надалі збільшуючи концентрацію елементів в залишковому розплаві, що пояснює більш високі концентрації кремнію та марганцю (рис. 1.3) [27]. Марганець збагачує міждендритні зони і наближається до найвищих концентрацій, а алюміній збагачує дендрити (рис. 1.4). Експериментально виміряні міждендритні концентрації марганцю коливаються в інтервалі від 3,4 %

до 4,0% мас. У той же час алюміній демонструє негативну сегрегацію і досягає найнижчих концентрацій у міждендритних зонах. Концентрація алюмінію в міждендритному просторі змінюється від 0,65 % до 0,75 % мас. [27].



а



б

Рисунок 1.4 – Розподіл концентрації (а) поперечного перерізу та (б) лінійного сканування вторинних дендритів [27]

Відомо, що марганець стабілізує аустеніт [31], зменшує дифузійну рухливість вуглецю в аустеніті та схильний до макросегрегації [32]. Легування кремнієм сталі може покращити механічні властивості, головним чином завдяки утворенню фаз, які містять кремній, по границях зерен [33]. Аналогічні результати наведені авторами роботи [24], в якій зазначено, що на границях зерен фериту відбувається сегрегація як атомів марганцю, так і кремнію, що впливає на утворення фериту. А також в статті зазначено, що максимальна розчинність марганцю в фериті становить до 2,9 % мас.

Виконано порівняння сталей з вмістом вуглецю 0,32 % мас., марганцю 1,2 % мас. кремнію та сталі з вмістом 0,57 % мас. марганцю, кремнію 1,03 % мас., титану 0,005 % мас. [34], та показано, що температури $T_{\gamma \rightarrow \gamma + \delta}$, $T_{\gamma + \delta \rightarrow \delta}$, T_{Solid} та T_{Liquid} склали: 1402, 1452,9, 1483 і 1523,5 °C для сталі з меншим вмістом марганцю та 1412, 1464,2, 1479 і 1520 °C для сталі з більшим вмістом марганцю. Порівнюючи дані з різним вмістом марганцю встановлено, що при збільшенні концентрації Mn границя розплаву і γ -фази зміщується до нижчої ($\gamma \rightarrow \delta$) та вищої ($\delta \rightarrow L$) температури. Автори роботи [34] показали, що при збільшенні вмісту

марганцю в сталі, ділянка перитектичного перетворення зменшується, а при вмісті вуглецю більш ніж 0,43 % мас. та марганцю – 0,9 % мас. перитектичне перетворення відсутнє. Автори роботи [35] показали, що легування сплавів системи Fe–0,2C–1,5Mn–1,3Si хромом та нікелем сповільнює кінетику розпаду аустеніту. Дані про характер впливу різних елементів на самодифузію та енергію активації свідчать про те, що легування Mn, Mo, Nb, Ti сприяє збільшенню енергії зв'язку в аустеніті, а легування V, навпаки, зменшує її. Ці дослідження показали, що при легуванні Mn, Mo і Nb зменшується середня амплітуда теплових коливань атомів при заданій температурі. Останнє можна розглядати як результат збільшення міцності міжатомних зав'язків в аустеніті. Збільшення енергії активації самодифузії за рахунок легування Mn має межу насичення – вона досягається при вмісті марганцю вище 1,5–2,0 ат. %.

Порівняння результатів впливу холодної деформації сталей з вмістом вуглецю (0,016...0,16 % мас.), кремнію (0,03...0,24 % мас.) марганцю (0,003...0,45 % мас.) та сталі марки S15CK дали змогу визначити вплив розміру зерна фериту на дислокаційне зміцнення з різним розміром зерна фериту – від 40 мкм до 100 мкм. У зразках із незначною деформацією густина дислокацій збільшується обернено пропорційно розміру зерна фериту і випробування їх на розтяг показали, що границя плинності відповідає співвідношенню Холла – Петча для відпалених зразків та співвідношенням Бейлі – Хірша для холоднокатаних зразків. Це означає, що напруження залежить лише від густини дислокацій та не залежить від розміру зерна. Таким чином, збільшення дислокацій сприяло зменшенню розміру зерна фериту, що призводить до збільшення напружень в дослідних зразках [36]. Крім цього, в роботі [36] визначено, що відбувається сегрегація вуглецю, марганцю та кремнію по границях зерен, між якими можлива конкуренція.

Дослідження сплавів Fe₂Mn_xSi з різним вмістом Si, відпалених у газовій суміші H₂/H₂O при температурі 700 °C протягом 2 год, показали, що окислення сплавів призводять до утворення оксиду MnO по границях зерен. Збільшення вмісту кремнію в сплавах супроводжується зменшенням об'ємної частки фази

MnO та збільшенням об'ємної частки заліза на границях зерен [37]. Отримані результати [37] свідчать про більшу схильність марганцю до утворення оксидів, ніж заліза та кремнію. Окрім цього, як вважають автори роботи [37], збільшення вмісту кремнію призводить до деформації решітки та виштовхує атоми заліза на поверхню зерен. Авторами роботи [38] показано, що при вмісті алюмінію до 0,9 % мас. в сплавах системи Fe–Si–Mn–Al кристалізація починається з утворення δ -фериту, а температура ліквідусу при кристалізації становить 1537,8 °C. При збільшенні вмісту алюмінію в сплаві ділянка δ -заліза збільшується. Результати досліджень впливу швидкості охолодження при затвердінні безперервнолитої заготовки сталі марки EA1N (~ 0,4 % мас. C) на особливості дендритної структури вуглецевої сталі представлено в роботі [14-15]. Показано вплив швидкості охолодження при затвердінні БЛЗ Ø 470 мм на параметри хімічної неоднорідності розподілу кремнію і марганцю та формування дендритної структури.

Аналіз літературних джерел показав, що не тільки вмістом вуглецю, а й марганцю та кремнію, а також швидкістю охолодження можна регулювати ділянку перитектичного перетворення, результатом якого є утворення δ -фериту. Ці чинники мають вплив на кінцевий результат – отримання структури, що буде мати необхідний комплекс механічних властивостей (границю плинності, твердість, в'язкість та інші).

1.2. Вплив температури нагріву та швидкості охолодження на формування структурних складових сталей та сплавів

Відомо, що на якість і кінцеві властивості виробів із конструкційних сталей мають вплив мікроструктурні зміни під час процесу кристалізації сталей. Визначення фазового складу, дисперсності структурних складових при затвердінні сталей є дуже важливим і корисним для отримання бажаних властивостей матеріалу. Як відомо, дендритний тип кристалізації – один з найбільш розповсюджених видів тверднення металів та сплавів. Авторів робіт [39–40] наводять результати досліджень науковців щодо утворення, росту дендритів, починаючи з XVIII століття по 2018 рік. В залежності від хімічного

складу сталі, швидкості охолодження тверднення відбувається утворення: дендритів, вузлів, подовжених вузлів, дворозмірних комірок, гексагональних комірок, нерегулярних комірок [39–42].

Як відомо, злиток при швидкому охолодженні складається з трьох структурних ділянок: 1) ділянки «заморожених» кристалів, появу яких пов'язують з виникненням термічних переохолоджень; 2) ділянка стовпчастих кристалів; 3) ділянка рівновісних кристалів. Дослідження [42] ділянки дрібних неорієнтованих кристалів «замороженої» ділянки показали, що їх виникнення не пов'язане з термічним переохолодженням. Причиною їх утворення є шорсткість поверхні ливарної форми та руйнація кірки струменя рідкого металу. Крім цього показано, що при збільшенні швидкості охолодження в стовпчастих кристалах можуть бути відсутні гілки другого порядку [42]. Слід зазначити, що число зерен залежить не тільки від швидкості охолодження, а й від центрів кристалізації [42].

Відомо, що при малих швидкостях охолодження сплавів відбувається утворення кристалів з плоскою огранкою (І. С. Мірошніченко, А. А. Бочвар, Р. У. Кан та інші) [42]. Збільшення швидкості призводить до порушення фронту кристалізації та призводить до утворення коміркової структури, а потім – дендритної. При збільшенні швидкості охолодження до 10^4 – 10^6 °C/c у дендритах зникають гілки високих порядків. Автори роботи [43–44] показали, що зі збільшенням швидкості охолодження від 0,19 °C/c до 6,25 °C/c відстань між гілками вторинного дендриту зменшується з 68 мкм до 20 мкм, а об'ємна частка первинного дендриту зменшується приблизно на 5 %. Крім того, збільшення швидкості охолодження сприяє зменшенню розмірів та більш рівномірному розподілу включень [43–44]. Збільшення швидкості охолодження сприяє подрібненню зерна, утворенню метастабільних та пригніченню первинних фаз, утворенню квазіевтектики, впливає на дендритну ліквідацію елементів та інше [45]. Автор роботи [42] при аналізі кінетичних кривих ліквідусу та солідусу в залежності від швидкості охолодження отримав наступні висновки:

1. При збільшенні швидкості кристалізації лінії на діаграмі мають зсув в ділянку більш низьких температур.

2. Збільшення швидкості кристалізації призводить до «спрямлення» лінії кінетичного ліквідусу, що дає змогу отримати більш однорідні сплави при збільшенні швидкості кристалізації.

3. Кінетичні діаграми можуть заходити в ділянку спіноїдального розпаду та може бути розшарування розплаву.

Таким чином, на кількість центрів кристалізації можна впливати при збільшенні температури нагріву розплаву вище лінії ліквідусу. Відомо, що при великих швидкостях охолодження в бінарних сплавах відбувається утворення квазіевтектик [42]. Їх утворення пов'язують зі швидкістю зародження первинних фаз; швидкістю росту евтектики, сумісного росту фаз. Дослідження впливу швидкості охолодження сплавів системи Al–Cu (залиття розплаву в клиновидну ливарну форму) на формування квазіевтектик показало, що квазіевтектика формується при вмісті міді від 26 % до 38 % [42]. На діаграмі (рис. 1.5) показано ділянку утворення квазіевтектики для сплавів системи Al–Cu. Утворення квазіевтектик виявлено в сплавах Fe–C, Al–Mg та інших.

Наразі з літературних джерел відомо, що в розплаві відбувається утворення мікрокомплексів або кластерів, в яких зберігається ближній порядок атомів [46–47]. В роботах В. І. Мазура показано, що при охолодженні розплавів з високими швидкостями сферичні кристали евтектичних фаз успадковують розміри та структуру частинок в розплаві [191]. Відомо, що перед розливом сталі виконують нагрів над рівноважним ліквідусом на 30–50 °C за промислових швидкостей охолодження при кристалізації [48]. Використання нагріву вище температури ліквідусу на 30–50 °C перед залиттям в ливарні форми пов'язують із зменшенням спадковості сталі, підвищенням розчинності неметалевих включень та інше, але це може призвести до утворення грубокристалічної литої структури, до підвищення хімічної і структурної неоднорідностей і окрихчення литих виробів. Дослідження розплавів сталей та сплавів показали, що при температурах, наближених до ліквідусу, існують мікрокомплекси, які можуть бути термодинамічно стійкими [48–51]. При температурах, що перевищують

температуру ліквідусу на 50–60 °С, кількість термодинамічно стійких мікрокомплексів зростає [48–51]. Крім цього, автор роботи [43] вказує на тристадійність формування мікрокомплексів в залежності від температури нагріву сплаву чи сталі.

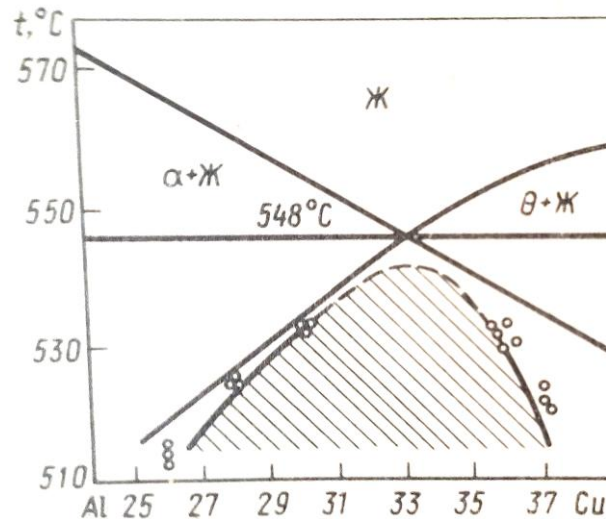


Рисунок 1.5 – Температурно-концентраційна ділянка утворення квазіевтектик сплавів системи Al–Cu [42]

Автори роботи [53] вказують, що елементом розплавів є не атом, а нанокристал, який зберігається до певних температур вище ліквідусу, а потім розпадається.

Наразі сучасні уявлення про процеси кристалізації, неоднорідності розплавів надають можливість дослідження впливу температури нагріву та швидкості охолодження на керування структурою сталі: утворення дрібнокристалічної будови, підвищення комплексу механічних та експлуатаційних властивостей сталей [54–56]. Відомо, що формування дисперсної однорідної литої структури за значних перегрівів розплаву (150 °С над ліквідусом) можливе лише в умовах швидкісного охолодження ($V_{ох}$ понад 130 °С/с), зумовлене збільшенням однорідності перегрітого розплаву і значним градієнтом температур в інтервалі кристалізації [57]. Крім того, ще в роботах В. І. Данилова показано, що збільшення дисперсності структурних складових можна досягти нагрівом вище лінії ліквідусу та швидким відведенням тепла [54].

Автори роботи [57] показали, що нагрів до 400 °С вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкостями 10³ °С/с підвищує дисперсність структурних складових та підвищує міцність до 15 %, пластичність майже в 2 рази та ударну в'язкість до 30 %. Автори роботи [58] при нагріві сталей 25Л, 45Л, 25ХГСТФЛ та 45ХГСТФЛ вище температури ліквідусу на 50–200 °С та охолодження зі швидкостями 5 °С/с, 45 °С/с, 350 °С/с та 650 °С/с встановили, що при швидкостях охолодження 5 °С/с при всіх температурах нагріву вище лінії ліквідусу спостерігається збільшення розміру зерна. Підвищення швидкості охолодження до 350 °С/с сприяє подрібненню зерна, що автори робіт пояснюють збільшенням градієнту температур та переохолодженням [58–59]. Дослідження тонкої кристалічної будови сталей показали, що кремній цілком розчиняється у матриці, а титан призводить до додаткового викривлення кристалічної решітки сталей. Крім цього, автори статті [58–59] зазначають, що для сталі 20ХГСТФЛ нагрів вище лінії ліквідусу та збільшення швидкості охолодження до 350 °С/с призводить підвищення порогу міцності, порогу плинності та твердості на 30, 60 та 30 %, а для сталі 45ХГСТФЛ на 20, 25 та 65 %, відповідно. Автори робіт [60–62] вказують на позитивний вплив на механічні властивості температури нагріву сталей 25Л, 45Л, 25ХГСТФЛ та 45ХГСТФЛ вище ліквідусу та витримки 10–15 хв.

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженню сплавів та сталей, що містять вуглець, кремній та марганець, залишаються невирішеними питання щодо визначення температури нагріву вище лінії ліквідусу, при якій відбудеться істотне зменшення кількості стабільних мікрокомплексів, впливу швидкості охолодження та переохолодження на особливості формування структурного складу та механічні властивості сталей.

1.3. Вплив додаткових легуючих елементів (титан, алюміній та азот) на фазовий склад та механічні властивості сталей

Відомо, що механічні властивості багатофазних сталей залежать від кількох факторів, таких як морфологія, властивості та об'ємна частка складових

фаз. Загалом міцність багатофазних сталей зростає зі збільшенням об'ємної частки твердих фаз, а пластичність – зі зміною їх морфології. Для прогнозування утворення можливих фаз в багатокомпонентних сплавах та сталях використовують дані з діаграм станів бінарних та багатокомпонентних систем. Наразі проведені дослідження мікроструктури, фазового складу як бінарних сплавів Al–Fe, Fe–Si, Fe–Ti, Fe–O та інших, так і тернарних систем Al–Fe–Si, Al–Fe–Ti, Fe–Si–Ti [38, 62]. Досить багато робіт присвячені дослідженню багатокомпонентних сталей, їх механічних властивостей [62–71].

Для прогнозування стабільності співіснуючих оксидів і нітридів, що містять алюміній та титан, були досліджені діаграми Ti–Al–N–O, Ti–Si–N–O, Al–Si–N–O, Ti–Al–Si–N, Al–Fe–O–Si та Ti–Al–Si–O [63].

Як відомо, кремній та алюміній мають вищу спорідненість до кисню, ніж Cr і Mn, тому вони більше впливають на утворення оксидів в сплавах [31]. Крім того, марганець має низьку дифузійну рухливість в цементиті та концентрується по границях фаз [65].

Відомо, що легуючі елементи чинять вплив на фазові перетворення та формування надлишкових фаз в сталях. Легуючі елементи можна умовно поділити на (де)стабілізуючі карбіди та ферит при формуванні перліту [32]. До карбідоутворюючих елементів можна віднести Mn, Ti, V, Cr та Mo [65], тоді як не карбідоутворюючі елементи, такі як Si, Al, Ni та Co [31–32, 64–66], мають високі концентрації в фазі α -Fe.

Дослідження сталей з малим вмістом вуглецю – 0,01 % мас., марганцю – 1,4 % мас., кремнію – 0,6 % мас., алюмінію – 0,02–0,16 % мас., азоту – 0,005 % мас. після нагріву та прокатки при температурі 1200°C показали, що легування алюмінієм призвело до утворення більш дрібних зерен фериту та збільшення ударних властивостей, були виявлені включення MnS та AlN [66]. Автори роботи [67] показали, що збільшення вмісту Mn у поєднанні з додаванням Si призводить до погіршення механічних властивостей сталі Fe–(1,5–2,5)% Mn–0,6% Si–0,8 % C. При збільшенні вмісту вуглецю в сталі границя міцності збільшується.

Відомо, що додавання кремнію в сталь може значно збільшити міцність та покращити ударну в'язкість сталі, головним чином завдяки утворенню фаз, що містять кремній, по границях зерен, а зі збільшенням вмісту Mn міцність також збільшується, але це збільшення відбувається відносно повільно [33].

Використання алюмінію в сталі або сплаві впливає на утворення оксидів алюмінію [31–32]. Дослідження фазової рівноваги у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--SiO}_2$ неодноразово повторювались з 1943 р. [68], але в результатах досліджень спостерігали розбіжності. Автори робіт [69–70], використовуючи однакову методику, отримали два варіанти фазової діаграми для системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--SiO}_2$, але не надали пояснень.

В низці робіт зазначено, що в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--SiO}_2\text{--CaO}$ при кристалізації в атмосфері азоту було виявлено фазу MnSiN_2 з об'ємною часткою до 4 % мас. Азот може розчинятись у розплаві до 0,16 % мас. та може бути у пічних шлаках, і його концентрація в шлаку зростає зі збільшенням температури нагріву металу [59]. Крім того, в роботах [69–71] зазначено, що температура ліквідусу в сплавах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--SiO}_2$ зростає зі збільшенням концентрації Al_2O_3 та азоту в розплаві. В роботі [71] було показано, що азот з атмосфери приймає участь в високотемпературних реакціях.

Дослідження сплавів системи $\text{FeO--Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ показало, що немає однозначної інформації щодо температури утворення евтектики. Автори статті [58] вказують, що її утворення відбувається при температурі 1469 °С, а в статті [74] зазначено, що при температурі 1475 °С. Крім того, показано, що збільшення тиску до 1 ат призводить до зменшення температури утворення евтектики 1420 °С [74] та 1412 °С [75].

Дослідження, представлені в роботі [73], показали, що в сплаві $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ti}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ можливе утворення не тільки оксиду заліза, а й фази Al_2TiO_5 , а автори роботи [73] показали, що в сплавах системи Al--Fe--O можливе утворення оксидів алюмінію FeAl_2O_4 та FeAlO_3 . Після деформації сталі $\text{Fe--0,2C--1,44Si--1,32Mn}$ зі ступенем 52 % при температурі 1150 °С та поетапним

охлажденням і витримкою при температурах 820 °С, С та 380 °С загальне видовження зразків може досягати 41 %, гранична міцність може досягати 677 МПа [74]. Об'ємна частка залишкового аустеніту у зразках може досягати 3,5 %, а концентрація вуглецю в залишковому аустеніті до деформації розтягу може досягати приблизно 1,15 % мас. [74].

Гаряча пластична деформація сталі Fe-0,2C-2Si-1Mn-1,2Cu-1Ni при температурах 1100, 1000, 900, 800 °С після витримки при температурі 1200 °С зі ступенем 30% та наступним охолодженням зі швидкістю 30–50 °С/с призвела до підвищення значень границі міцності більше 1100 МПа та відносного видовження зразків до 25 % [75]. Автори роботи [76] дослідили механічні властивості сталі Fe-0,2C-0,21Si-1,1Mn-0,35Cr-0,026Ti-0,0038N та зробили оцінку різних чинників на плинність сталі. Сталь мала границю плинності 585,6 МПа, границю міцності – 670,0 МПа та відносне видовження до 30 %. В сталі Fe-0,2C-0,21Si-1,1Mn-0,35Cr-0,026Ti-0,0038N утворення окремих включень фаз підвищують механічні властивості до 24 % у порівняння з низьковуглецевою сталлю [76].

Відомі наразі підходи до розробки хімічного складу сталі та технологічних параметрів термічного зміцнення сталей для різних умов експлуатації, які б забезпечили необхідні механічні властивості металовиробу, як правило, базуються на статистичних моделях «склад – властивість» [13–16].

Наразі для вантажних перевезень передбачено використання сталей марки 2 і Т. В сталі марки Т передбачений вміст вуглецю до 0,7 % мас., але такий високий вміст вуглецю сприяє утворенню дефектів теплового походження на поверхні кочення. Залізничні колеса, зроблені з сталі марки 2, значно поступаються за рівнем твердості та міцності сталі марки Т, що обумовлює їх недостатній рівень зносостійкості. Сталі марки Т та К, леговані титаном та алюмінієм, за показниками твердості та міцності перевищують сталі марки 2, а за показниками опору утворенню дефектів термічного походження, пластичності та в'язкості – сталі марки Т [13–16]. Таким чином, регулюючи вміст марганцю, кремнію, титану, алюмінію та азоту в сталі, можна досягати необхідних показників

механічних властивостей сталей шляхом впливу на розміри зерен, фазовий склад та дисперсність фаз. Наразі недостатньо літературних даних щодо впливу мікролегування комплексами алюміній–титан–азот та алюміній–азот на структурний стан, експлуатаційні та механічні властивості сталей.

1.4. Сучасні уявлення про вплив температури на формування структури евтектичних сплавів

Інтерес до евтектичних сплавів зумовлений їх застосуванням в промисловості та фізико-хімічними властивостями. Легування евтектичних сплавів або теплового дії можуть призводити до утворення метастабільних структур [63]. Крім цього, евтектичні сплави дуже часто використовують як матрицю для композиційних матеріалів [77–79].

Відомо, що розплави евтектичних сплавів при температурах вище лінії ліквідусу виявляють значні відхилення від випадкового розподілу атомів, що призводить до нетипової поведінки концентраційної залежності фізичних властивостей (в'язкість, густина, електропровідність тощо) [80]. В розплавах відбувається формування мікрокомплексів або кластерів. Параметри кластерної структури дуже чутливі до температури та інших термодинамічних чинників, особливо в процесі переходу речовини від рідкого стану до твердого. Існування мікрокомплексів в евтектичних та перитектичних розплавах впливає на кінцеву структуру та фізико-механічні властивості відповідних твердих сплавів, що важливо для лиття, пайки, зварювання та при виготовленні композиційних матеріалів на основі евтектичної матриці. Вплив на формування мікрокомплексів в розплаві дозволяє поліпшити фізичні властивості твердих сплавів, як кристалічних, так і аморфних. Як відомо, при температурах, що значно перевищують температуру евтектики, для сплавів характерна концентраційна неоднорідність [66]. Для сплавів, які знаходяться при температурах, значно вищих температури ліквідусу, спостерігають аномальну зміну в'язкості, електропровідності, швидкості поширення ультразвуку [81]. Такі зміни фізичних характеристик розплавів характерні для речовин, які знаходяться в критичному стані [77, 81]. Наразі вся доступна інформація про процеси, які відбуваються в евтектичних розплавах, є

недостатньою, щоб зробити загальні висновки про взаємозв'язок між структурним станом сплавів та термодинамічною стабільністю розплавів з урахуванням флуктуацій.

1.4.1. Фазовий склад та фазові перетворення в сплавах системи Al–Cu

Система Al–Cu була досліджена більш інтенсивно за останні десятиліття завдяки використанню цих сплавів в авіаційній промисловості, транспорті та машинобудуванні. Дана система евтектичного типу. У зв'язку з цим, дослідження структурного стану сплавів Al–Cu в залежності від умов кристалізації є актуальною проблемою. Основні результати дослідження системи були отримані Мюрреєм в 1985 році [2]. Мюррей представив діаграму системи Al–Cu в рівноважному стані та навів інформацію щодо метастабільного стану та метастабільних фаз, які можуть утворюватися в даній системі. Відповідно до [2], рівноважна фазова діаграма містить 5 інтерметалевих фаз, що стабільні при кімнатній температурі, та 7 додаткових фаз, які стабільні при підвищеній температурі (рис. 1.6). Діаграма системи Al – Cu була отримана за результатами розрахунків [82], а також з урахуванням рухливості атомів [83] та добре узгоджується з діаграмою стану системи Al–Cu, отриманою в роботі [2].

В сплавах системи Al–Cu при значному вмісті алюмінію спостерігається утворення фази Al_2Cu . Структура θ -фази (Al_2Cu), яка має тетрагональну будову, була спочатку виявлена Friauf [84]. Згідно Мюррею [2] фаза θ -фази (Al_2Cu) стійка до 591 °C. Дослідження сплавів з вмістом 31–37,5 ат.% Cu показали, що евтектика Al+ Al_2Cu утворюється при вмісті 32,4 ат.% Cu та при температурі 592 °C [85], а автори роботи [63] вказують, що евтектика утворюється при вмісті 32,05 ат.% Cu та при температурі 549 °C, має ділянку гомогенності до 0,55 ат.% Cu. Існування фази Al_2Cu в двох модифікаціях (Al_2Cu -типу) та (CaF-типу) показано в роботах [84–86] за результатами розрахунку коливної ентропії. Як відомо, в сплавах системи Al–Cu при малому вмісті міді та старінні відбувається наступні перетворення: твердий розчин \rightarrow GPI \rightarrow GPII \rightarrow θ \rightarrow θ' . GPI являє собою моношар атомів міді на площинах $\{100\}$ кубічної (ГЦК), тоді як GPII складається з двох або більше шарів атомів міді, розділених трьома шарами атомів алюмінію. Фаза θ'

(Al_2Cu) має тетрагональну решітку (C1), тоді як θ -фаза має структуру C16. Розрахунки з перших принципів показують, що коливальна ентропія стабілізує фазу θ при температурах вище $T = 150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$.

Фаза θ' більш стабільна при більш низькій температурі. Експериментальні результати показали, що фаза θ' (Al_2Cu) є однією з первинних фаз, які зміцнюють сплави Al–Cu [86]. Авторами роботи досліджено чотири відповідні фази системи Al–Cu: твердий розчин на базі алюмінію, в якому розчинена мідь, стабільна інтерметалева фаза $\text{Al}_2\text{Cu}-\theta$ (C16), а також дві метастабільні фази $\text{Al}_2\text{Cu}-\theta'$ (типу CaF_2), та $\text{Al}_3\text{Cu}-\theta''$, яку іноді називають GP–II [87–88]. Відповідно до результатів розрахунків значення вільної енергії цих фаз при температурі $300\text{ }^\circ\text{C}$ стають приблизно рівними, що співпадає з результатами, наведеними в роботі [2] (рис. 1.6).

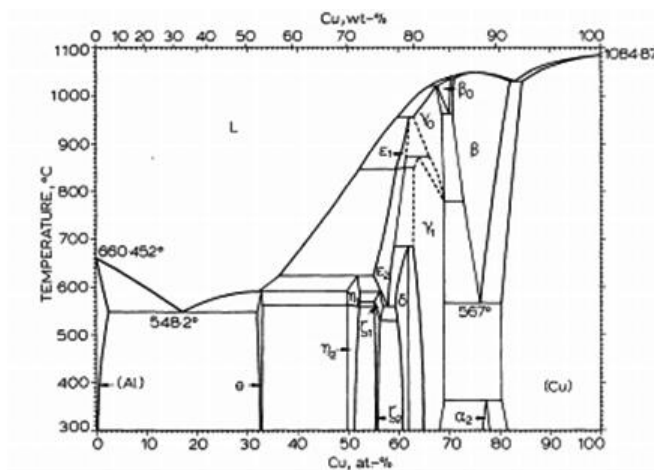


Рисунок 1.6 – Діаграма сплавів системи Al–Cu [2]

Дослідження структури сплавів в результаті тривалого старіння виявило, що до температури $190\text{ }^\circ\text{C}$ існує фаза (Al_2Cu -типу), а при зменшенні температури θ' – (CaF -типу) [89].

Визначення температури перетворення фази θ' в фазу θ методом старіння протягом року при різних температурах показали, що перетворення відбувається при температурі $190\text{ }^\circ\text{C}$ [74], а в роботах [74–75] зазначено, що перетворення відбувається при температурі $300\text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином, відомі наразі літературні дані стосовно температури перетворення фази θ' в фазу θ є неоднозначними. Вплив швидкості охолодження на структуру сплавів Al–Cu евтектичного складу (до

33% ат. Cu) показали, що при збільшенні швидкості охолодження розміри дендритів фази Al_2Cu зменшуються [1]. Дослідження впливу швидкості охолодження на структурний стан сплавів Al–Cu, які містили від 1 до 4 % Cu, показали, що відстань між дендритами і розмір зерна зменшуються зі збільшенням швидкості охолодження і концентрації міді в сплаві.

Експериментально визначена кількість нерівноважної евтектики, об'ємна частка якої зростає зі збільшенням швидкості охолодження та концентрації міді. Кількість нерівноважних евтектик збільшується зі швидкістю охолодження в діапазоні 0–1 °C/c, потім зменшується в діапазоні 1–10 °C /c [3]. Автори роботи пояснюють отриманий результат тим, що при збільшенні швидкості охолодження спостерігається утворення дендритів алюмінію більших за розміром. Утворення таких дендритів алюмінію пояснюють більшим переохолодженням до початку евтектичної реакції та більш активною дифузією атомів міді [3].

При збільшенні швидкості охолодження зразків з вмістом міді 3 % мас., 5 % мас. та 8 % мас. спостерігається зменшення відстані між первинними та вторинним гілками дендритів α -Al [90].

Як відомо, збільшення швидкості охолодження при кристалізації призводить до зменшення вмісту міді в твердому розчині і, внаслідок цього, спостерігається збільшення кількості фази Al_2Cu , яка кристалізується в складі нерівноважної евтектики, але в роботі [91] не визначено вплив перегріву розплаву та швидкості охолодження на об'ємну частку фаз.

Для евтектичного сплаву (вміст міді 32,7 % мас.) в залежності від швидкості охолодження при лазерній обробці змінюється не тільки морфологія евтектики, а й фазовий склад: при швидкості охолодження 0,2 °C/c евтектика мала пластинчасту регулярну морфологію та була представлена фазами α – Al+ Al_2Cu , при швидкості охолодження 0,2–0,5 °C/c евтектика мала хвилясту морфологію, середній інтервал між пластинами збільшився, та наступний склад: α -Al, фаза θ - Al_2Cu , фази θ' та θ'' . Фаза θ' з'являється у вигляді ламелей, які поступово домінують над фазою θ .

Збільшення швидкості охолодження вище ніж $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ призводить до утворення пластинчатої евтектики, включень фаз θ' , θ'' та пересиченого алюмінієм твердого розчину $\alpha\text{-Al}$ [83, 93]. В'язкість розплаву Al–Cu є однією з теплофізичних властивостей, яка представляє значний інтерес для вивчення процесів кристалізації промислових ливарних сплавів і для моделювання процесу кристалізації.

Серед литих сплавів, бінарна система Al–Cu знайшла багато застосувань, в основному, в автомобільній і повітроплавній промисловості.

Автори роботи [94] застосували метод швидкості підйому газової бульбашки в віскозиметрі для визначення в'язкості, поверхневого натягу та густини металевих розплавів. В роботі досліджували сплави системи Al–Cu з вмістом міді від 12,23 до 58,5 % в інтервалі температур 687–1192 $^{\circ}\text{C}$. Результати досліджень [94] показали, що при збільшенні температури нагріву сплавів в'язкість та густина розплавів зменшується, а енергія активації атомів міді має екстремум, який відповідає евтектичному вмісту міді 30,2 % мас. в сплаві.

В роботі [95] дослідили в'язкість, густина та електропровідність сплавів з вмістом міді 4 % мас., 20 % мас. та 30 % мас. методом падаючої краплини, запропонованим в роботі [96]. Результати, наведені в роботі [95], показали, що збільшення вмісту міді в сплаві призводить до поступового зростання густини та динамічної в'язкості розплавів Al–Cu за рахунок формування стійких мікрокомплексів в розплаві. У той же час, електропровідність розплаву при невеликих добавках міді збільшується, а при подальшому збільшенні вмісту міді зменшується. Цей факт автори роботи пояснюють s–d гібридизацією, що передбачає перехід валентного електрону в зоні провідності розплаву міді, що призводить до збільшення значення енергії Фермі та провідності розплаву [97].

Зростання в'язкості і енергії активації в'язкої течії поблизу 50 ат.% Cu може бути пов'язане з посиленням взаємодії різних атомів розплаву [98]. Автори роботи [96] звертають увагу на чітко визначені максимум і мінімум в'язкості, близькі до стехіометрії фаз Al_3Cu і Al_2Cu , відповідно. Після останнього

екстремуму спостерігається тенденція подальшого зростання в'язкості. Виявлено розгалуження на кривій температури нагріву і охолодження (гістерезис в'язкості) в залежності від вмісту міді: 10 і 17,1 % ат. Cu при температурі 950 °C; 25 і 40 % ат. Cu при 1050 °C; 32,2 % ат. Cu при 850 °C. Для зразків з 10 і 17,1 % ат. Cu крива охолодження «повертає» до кривої нагріву близько 600 °C. Аномально високі значення в'язкості фіксували при повторних вимірах декременту при нагріванні сплаву, що містить 50 % ат. Cu, при температурі вище 1000 °C. Під час подальшого охолодження ефект зникає. Для розплаву з вмістом міді 10 і 17,1 % ат., можна спостерігати «повернення» кривої $\nu(T)$, що було отримано при охолодженні до кривих нагріву поблизу температури 600 °C. Наявність гістерезису автори пов'язують з перебудовою ближнього порядку в розплаві [100].

Автори роботи [99] теж спостерігали наявність гістерезису між кривими густини нагріву та охолодження розплавів в залежності від температури нагріву. Спостерігали гістерезис на кривих при температурах нижче 750 °C для евтектичного розплаву з вмістом міді 17 % ат. і при температурі нижче 750 °C для розплаву, що містить 23 % ат. міді. Окрім цього, на кривих в'язкості положення точки гістерезису поступово зміщується від 1300 °C до 950–970 °C з підвищенням концентрації алюмінію в сплаві Al–Cu. У більшості випадків крива нагріву має досить складну форму, тоді як крива охолодження близька до форми, якій можна надати опис рівнянням Арреніуса.

Для розплавів алюмінію та сплавів, легованих міддю, що містять 90 та 82,9 % ат. алюмінію, гістерезис в'язкості має своєрідну форму. У цьому випадку, спостерігається досить різке зниження в'язкості на кривих нагріву поблизу температури 952 °C, однак, при подальшому охолодженні після розгалуження спостерігається ще один гістерезис на політермах до температури 600 °C. Після цього в'язкість різко збільшується до початкових значень та збігається з початковим значенням кривої нагріву (близький гістерезис). На кривих залежності в'язкості від температури спостерігається гладкий максимум для розплаву евтектичного складу та

різкий для стереометричного складу CuAl_3 . Крім цього, на кривих були виявлені плато перед кристалізацією при температурі на $70\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ вище від лінії ліквідусу [99]. Автори роботи [83] використали метод проникаючого гамма-випромінювання та знайшли температурну залежність густини для сплавів $\text{Cu}\text{--}\text{Al}$, які містять від 0 до 100 % ат. міді, в інтервалі температур між кімнатною температурою і $1300\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$, та показали, що при температурі $900\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається зміна густини розплаву.

В роботі [100] зазначено, що з урахуванням результатів авторів [86] слід зважати на похибку у вже опублікованих даних щодо залежності числових значень коефіцієнту в'язкості від складу сплаву та температури, наведених в роботі [79], яка в деяких випадках може досягати до 20 %. Крім цього, для сплавів системи $\text{Al}\text{--}\text{Cu}$ автори роботи [8] з урахуванням результатів авторів [92] отримали залежність коефіцієнту в'язкості від вмісту міді в сплаві, яка має інші закономірності, ніж залежність, яка була представлена в роботі [89]. Зміну вязкості, густини розплаву при температурах, вищих за температуру ліквідусу, автори робіт [79–100] пов'язують із значною зміною стабільних мікрокомплексів в розплаві. Слід зазначити, що температури, при яких спостерігали значну зміну параметрів вязкості, густини розплаву, мають розбіжності. Дослідження сплавів системи $\text{Al}\text{--}\text{Cu}$ методом коливань віскозиметра при сталій температурі $1500\text{ }^\circ\text{C}$ засвідчили, що залежність в'язкості від температури добре описується законом Арреніуса. Максимум в'язкості відповідає вмісту міді між $0,6\text{--}0,8\text{ } \%$ ат., що автори пов'язують з виникненням ближнього порядку в розплаві [102]. Енергія активації сплавів в інтервалі вмісту міді $0,0\text{--}40,0\text{ } \%$ ат. має мінімальне значення $13,203\text{ кДж/моль}$ при вмісті міді $0,2\text{ } \%$ ат., а в'язкість при вмісті міді в інтервалі $0,1\text{--}0,3\text{ } \%$ ат. має максимум. В розплавах $\text{Al}\text{--}\text{Cu}$ були виявлені політетраедричні мікрокомплекси ікосаедричного типу та було висунуто припущення, що існує оптимальне співвідношення атомних радіусів компонентів, інтенсивність міжатомної взаємодії, що сприяє формуванню мікрокомплексів в металевих розплавах $\text{Al}\text{--}\text{Cu}$ [102]. Дослідження залежності значень функції структурного параметру від

вмісту міді в сплаві та температури показали, що для сплаву евтектичного складу ($\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$) відбувається зменшення параметру в інтервалі температур 850–952 °С, а для сплаву $\text{Al}_{66,7}\text{Cu}_{33,3}$ – 850–940 °С [103].

Функції структурного параметру та розподілу для евтектичного сплаву та інтерметалевої сполуки ($\text{Al}_{66,7}\text{Cu}_{33,3}$) відрізняються, але наявність гострого піку на дифрактограмі свідчить про впорядковану структуру. Отримані результати показують, що в розплавах Al–Cu зберігається хімічне впорядкування [103].

Проведені дослідження з використанням високотемпературного рентгенівського рефрактометра показали, що в розплавах чистих компонент міді або алюмінію відбувається утворення не тільки короткотермінових структур, але й середньотермінових [103]. У кожному структурному факторі $S(Q)$ існує попередній пік, що відповідає середньотерміновій структурі. Середньотермінові структури, які утворились в розплаві Al–Cu при кристалізації, є зародками хімічних сполук. Для сплаву Al–Cu з вмістом 2 % мас. алюмінію такий пік існує до температури 1250 °С. При збільшенні температури пік на дифрактограмі суттєво зменшується.

Розрахунок термодинамічних параметрів та функцій, таких як густина, ентальпія фаз сплавів Al–Cu, наведено в роботі [104]. Результати досліджень показали, що для сплавів системи Al–Cu максимальне значення ентальпії має сплав з вмістом міді 0,63 % ат. [105–106].

Для сплавів Al–Cu експериментальним шляхом були визначені парціальні та інтегральні ентальпії змішування в рідкому стані за допомогою високотемпературної калориметрії при температурах 1317 ± 5 °С та 1327 ± 5 °С [91]. Максимальне значення ентальпії має сплав з вмістом міді 0,7 % ат. Дослідження сплавів Al–4% Cu на міжкристалічну корозію показали, що вона відбувається тільки за певних умов: сплав повинен мати зону, збіднену атомами алюмінію вздовж границь зерен, корозійне середовище повинне містити аніони, здатні розщеплювати пасивний Al, потенціал корозії сплаву повинен перевищувати потенціал пробою збідненої зони [92]. Окрім цього, в роботі

показано, що міжкристалічна корозія відбувається більш активно в натрієвих середовищах [92]. Сплави з вмістом міді 1–5 % мас. обробляли розчином NaCl протягом 2 год при 530 °C. Сплав Al–3,5 Cu витримували при 513 °C протягом 5, 10, 15, 30, 45, 72, 120, 144 хв і 24 год., що відповідає старінню сплаву. Друга група зразків була витримана протягом 16 год при 110 °C. Третю групу зразків витримували протягом 6 годин при 180 °C, щоб отримати переважно фазу θ'' . Дослідження впливу розчину NaCl на корозію сплавів з вмістом міді 1–5 % мас. показало, що при збільшенні вмісту міді в сплаві потенціал збільшується та максимальне значення потенціалу пітінга обмежується розчинністю міді в алюмінії. Утворення фази θ'' фази в сплаві Al–3,5 Cu призвело до зменшення потенціалу пітінга на 30 мВ, у той час як утворення θ' призвело зниження до рівня ~ 100 мВ [107]. За думкою авторів наведених літературних джерел, можна дійти висновку, що при температурах, вищих за температуру ліквідусу, відбувається утворення мікрокомплексів [79–105]. З літературних джерел відомо, що при нагріві сплавів Al–Cu до температур, вищих за температуру ліквідусу, кількість мікрокомплексів зменшується, що призводить до формування структурного стану сплаву, що має інший розподіл структурних складових після кристалізації та фізико-механічні властивості [79–105]. Але, слід зазначити, що температури, вище яких спостерігається зменшення кількості стійких мікрокомплексів в розплавах Al–Cu, при однаковому вмісті алюмінію та міді в літературних джерелах дуже різняться за значенням. Таким чином, визначення температури, при якій відбудеться збільшення однорідності розплаву Al–Cu (зменшення кількості стабільних мікрокомплексів), яке вплине на фізико-механічні властивості сплавів, потребує подальших досліджень.

1.4.2. Фазовий склад та фазові перетворення в сплавах системи Pb–Sb

Сплави системи Pb–Sb відносяться до діаграм першого типу (фазова діаграма евтектичного типу без утворення спільних хімічних сполук) [99]. Авторами роботи [108–109] отримано теоретичні результати, згідно з якими евтектичне перетворення відбувається при температурі 251,7 °C та вмісті сурми

17,5 % ат., а в роботі [109] температура, при якій відбувається утворення евтектики, склала 251,2 °C та при вмісті сурми 11,2 % мас., а за результатами [109] – при температурі 251,7 °C та вмісті сурми 11,1 % мас.

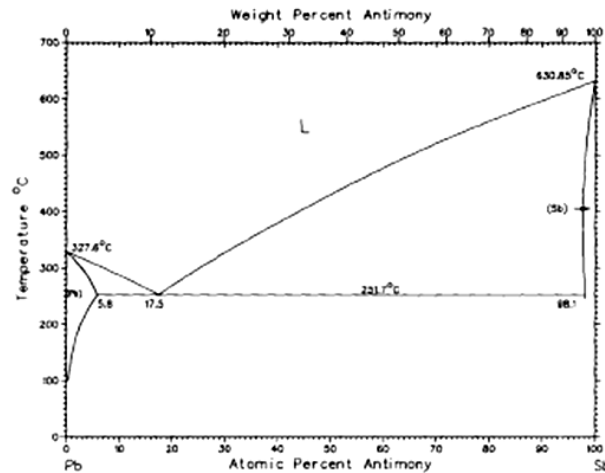


Рисунок 1.7 – Діаграма стану системи Pb–Sb
[109]

Окрім цього, в роботі [109] виявлена максимальна межа розчинності сурми (3,5 % мас. в свинці при евтектичній температурі 251 °C). Зі збільшенням вмісту сурми час для кристалізації зменшується (рис. 1.7). Автори пояснюють це тим, що існує менша частка потенційних ядер, які можуть функціонувати, як центри кристалізації [110].

При заданій швидкості охолодження та зі збільшенням температури спостерігали збільшення часу, який необхідний для кристалізації [110]. Чим більший час затримки (t), тим більшою буде пропорція потенційних зародків, які можуть функціонувати як центри кристалізації. Частина центрів кристалізації буде відтиснута перед фронтом кристалізації, які надалі залишаться по границях зерен [111]. Методом диференційно-термічного аналізу для сплаву з вмістом сурми 4–13 % мас. визначено температури фазових перетворень [112]. Евтектичне перетворення в сплавах системи Pb–Sb відбувається при температурі 253 °C, а кристалізація сплаву – при температурі 254 °C. При температурі 561 °C сплав містить 50 % розплаву [112]. В системі Pb–Sb виявлено, що при вмісті сурми до 17,2 % ат. в сплавах відбувається утворення α -Pb(+Sb), яке має кубічну

решітку типу Cu–Al та параметр решітки 4,90 Å [113]. При охолодженні сплавів системи Pb–Sb до температури 190 °C були виявлені нові фази, які включали в себе ОЦК (W–A2-типу з періодом решітки 3,892 Å) фази Pb–Sb при вмісті сурми 34–38 % ат. та примітивну кубічну фазу (ймовірно, типу NaCl–B1) при вмісті сурми приблизно 60 % ат. [113]. Крім того, отримана однофазна структура замість двофазної. Також в роботі [113] показано, що розчинність сурми у свинці не більша, ніж 5,8 % ат. В роботі [114] досліджено формування структури сплавів з вмістом сурми 2,2 % мас. та 5,8 % мас. зі швидкістю 3,0–156,5 мкм·см⁻¹. Результати досліджень показали, що при збільшенні швидкості охолодження кількість первинних дендритів для сплаву з вмістом сурми 2,2 % мас. значно зменшилась, а для сплаву з вмістом сурми 5,8 % мас. майже не змінилась [114]. Сплави з вмістом 2,2 та 5,8 % мас. сурми, було отримано при направленій кристалізації з градієнтом швидкості 140 К·(с·м)⁻¹ при швидкостях росту від 0,8 до 30 мкм·с⁻¹, з подальшим охолодженням, щоб зберегти морфологію сплаву. Хімічний аналіз за довжиною направленої кристалізації в загартованих зразках виявив велику поздовжню макросегрегацію попереду дендритного масиву. Дендрити, що росли при менших швидкостях росту, мають більшу інтенсивність макросегрегації, у порівнянні з дендритами, що формувались з більшою швидкістю росту [115]. В роботі [116] зазначено, що у литому Pb–Sb сплаві значення напружень збільшується зі збільшенням вмісту сурми до більш високих числових значень опору повзучості. При переохолодженні краплин розплаву розміром 10–20 мкм з вмістом сурми 14,4 % ат. на 14 °C спостерігали формування дендритів α-Pb та регулярної евтектики [117] (рис. 1.8). При переохолодженні на 111 °C мікроструктура сплаву представлена ділянками первинного твердого розчину, який пересичений сурмою, та малорозмірною двофазною сумішшю. Збільшення переохолодження до 162 °C призводить до виділення мікродисперсних включень сурми в свинці та однофазного твердого розчину [117]. Вплив швидкого охолодження на сплави розглянуто в роботі [118], в якій, зокрема, зазначено, що якщо розплав представлений дрібними крапельками, то це призведе до ізоляції центрів кристалізації та переохолодження до 0,3–0,4T_к

до початку кристалізації (рис. 1.8). При значному переохолодженні можливе зародження фази рівноваги та метастабільних структур. При невеликому переохолодженні (на 14 °С) мікроструктура представлена грубими α -дендритами зі складною регулярною евтектикою по границях зерен.

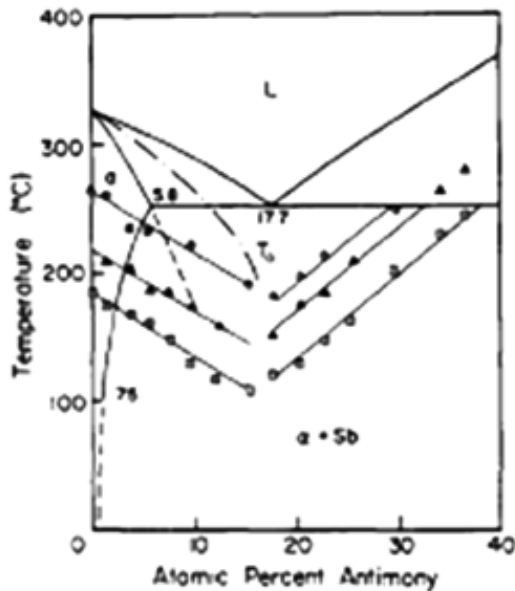


Рисунок 1.8 – Діаграма сплаву Pb–Sb [118]

При переохолодженні на 111 °С з'являються пересичені первинні кристали та дрібнодисперсна двофазна суміш. При переохолодженні на 162 °С формується пересичена первинна α -фаза [119]. Окрім цього, в роботі [120], зазначено, що переохолодження сурми досягає $\Delta T=135$ °С, а свинцю $\Delta T=80$ °С, а в роботі [106] вказано, що для сурми відносно переохолодження $\Delta T=6$ °С, а свинцю $\Delta T>201$ °С.

Дослідження ентальпії сплаву показало, що для сплаву евтектичного складу вона має числове значення – $0,015(5)$ кДж·моль⁻¹, а максимальне при вмісті сурми 50 % та свинцю 50 % становить – $0,07(5)$ кДж·моль⁻¹ [120]. Проведені дослідження залежності в'язкості від температури в сплавах Pb–Sb показали, що при нагріванні сплаву до температури 350 °С в'язкість сплавів Pb–Sb з вмістом сурми 10,8 % мас. складала 1,7 Па·с [119], а за даними авторів [104] – 2,5 Па·с. При збільшенні температури до 550 °С в'язкість сплавів зменшується до 1,0 Па·с [113, 116], що пов'язується з відсутністю в розплаві зародків первинних фаз. Автори роботи [120] вказують, що при вмісті сурми 28 % мас. спостерігається зменшення в'язкості сплаву при температурі 292 °С, що узгоджується з результатами, вказаними в роботі [114], в якій зазначено, що при збільшенні температури відбувається зменшення в'язкості сплавів. В літературних джерелах немає єдиної думки щодо температури нагріву розплаву та вмісту сурми в

сплавах системи Pb–Sb, при яких відбудеться значне зменшення стабільних мікрокомплексів в розплаві. Теплова дія на процес утворення стабільних мікрокомплексів в розплаві впливає на утворення мікроструктури за рахунок зміни співвідношення фаз.

Таким чином, залишається невирішеним до кінця питання щодо впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу на формування фаз у сплавах системи Pb–Sb.

1.4.3. Фазовий склад та фазові перетворення в сплавах системи Fe–В

Бориди та сплави, що містять бор, мають застосування в промисловості завдяки спеціальним властивостям – тугоплавкості, високій твердості, хімічній стійкості в різних агресивних середовищах тощо [120].

Так, наприклад, бориди та сплави, що містять бор, застосовують в атомній енергетиці через їх спеціальні властивості [121]. Діаграма стану системи Fe–В та Fe–С досліджена в багатьох роботах як експериментально, так і теоретично [108–110] (рис. 1.9). Незважаючи на те, що сплави системи Fe–В досліджуються кілька десятиліть, наразі немає єдиної думки щодо фазового складу та температур фазових перетворень.

Відомо, що при температурі 1650 °С з розплаву утворюється моноборид заліза FeB [122–126]. Утворення бориду заліза Fe₂B з вмістом 8,86 % мас. бору у сплаві відбувається при температурі 1416 °С в результаті перитектичного перетворення [122–126]. Борид заліза Fe₂B має тетрагональну об'ємноцентровану решітку з параметрами $a=5,109 \text{ \AA}$, $c=4,249 \text{ \AA}$ та $c/a=0,832$, який утворюється в результаті перитектичної реакції розплаву сплаву та монобориду при температурі 1390 °С.

Евтектика утворюється при вмісті бору 3,8 % мас. при температурі 1074 °С. Магнітне перетворення для сплавів на ділянці діаграми $\alpha\text{-Fe+Fe}_2\text{B}$ відбувається при температурі 769 °С [123–126]. Слід зазначити, що відсутня єдина думка щодо температури утворення евтектики $\gamma\text{-Fe+Fe}_2\text{B}$ та вмісту бору при цьому перетворенні [123–126]. Відомо, що в системі Fe–В відбувається утворення

евтектики $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$, але різні автори наводять на діаграмі стану системи Fe–В різні температури евтектичного перетворення: при температурі 1200 °С та вмісті бору 17,0 % ат. [122, 125], при температурі 1195 °С та вмісті бору 16,4 % ат. [126], при 1179 °С [127], 1177 °С [108], 1174 °С [124] та вмісті бору 17,0 % ат. В роботі [11] зазначено, що температура евтектичного перетворення становила 1148 °С.

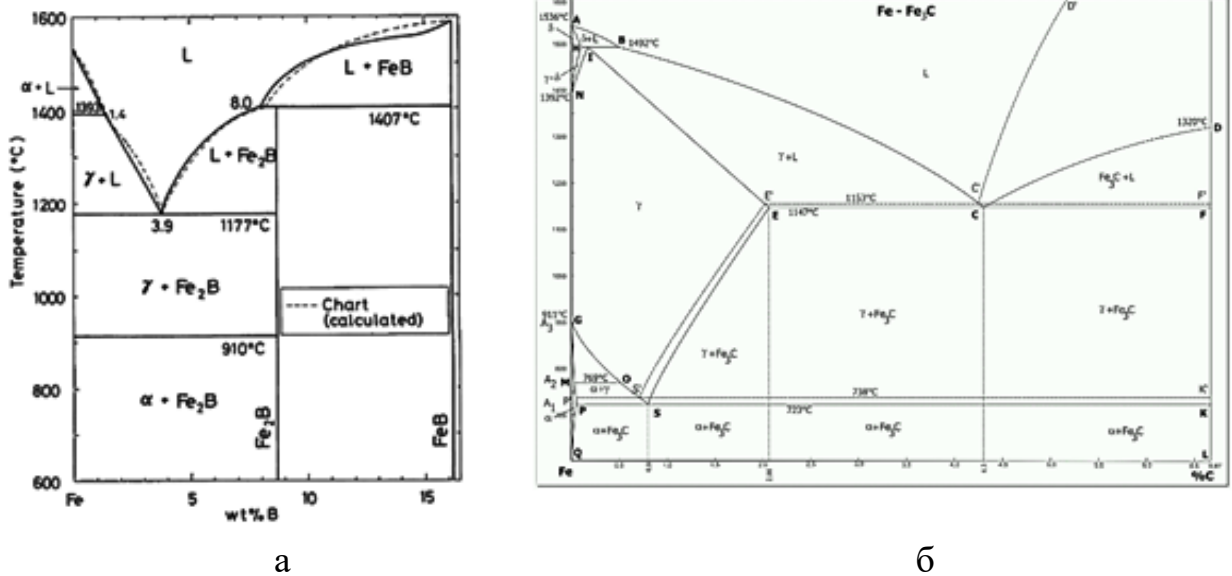


Рисунок 1.9 – Діаграма стану сплавів системи: а) Fe–В [108], б) Fe–С [113]

Дослідження розплавів сплавів системи Fe–В та Co–В показали великі негативні відхилення від закону Рауля [128]. Експериментальні дослідження електрорушійної сили в сплавах з вмістом бору в інтервалі 0,11–0,29 % ат. показали, що евтектичне перетворення $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$ відбувається при температурі 1158 °С [128]. Таким чином, різні автори вказують різну температуру утворення евтектики $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$.

Існування фази Fe_3B виявлено в аморфних плівках $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{30}\text{Si}_3\text{B}_3$ після випробувань на зносостійкість [129]. В роботі зазначено, що при мессбауерівському дослідженні абразивного зносу плівок відбувається формування ближнього порядку з утворенням фаз: FeB, Fe_2B , Fe_3B і $\alpha\text{-Fe}$. В роботі [129] спостерігали еволюцію структури від аморфного до мікрокристалічного складу під дією інтенсивної пластичної деформації.

Встановлено, що зразки з низьким вмістом бору кристалізуються в два етапи, тоді як у разі вищої концентрації бору (до 24,9 ат.%) відбувається одностадійна кристалізація. У більшості випадків під час кристалізації утворюється проміжна метастабільна кристалічна фаза Fe_3B , яка розпадається на $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ при більш високих температурах. Температурна стабільність сполуки Fe_3B досягає максимуму при концентрації бору близько 20 % ат. [130].

Густина, в'язкість та дифузійні характеристики металічних розплавів є структурно-чутливими властивостями. Зміна густини металів при плавленні і наступному нагріванні розплаву характеризує структурний стан розплаву. Автори роботи дослідили залежність густини розплавів Fe–B від вмісту бору, при його зміні в інтервалі 0–10,6 % ат. [131]. Дослідження показали, що для цих розплавів відбувається заломлення кривої залежності густини розплавів від температури. При збільшенні вмісту бору в розплаві температура стрибка густини зростає (рис. 1.10, а), який автори роботи пов'язують зі збільшенням кількості стабільних мікрокомплексів. За результатами досліджень [132] сплавів Fe–B виявлено, що вони містять мікроділянки з малим та великим вмістом бору.

Дослідження в'язкості розплавів $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ показало наявність гістерезису на політермах в'язкості [131–132]. Для сплавів $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ дослідження в'язкості показали, що в розплаві відбуваються зміни під час нагрівання вище температури ліквідусу та існує гістерезис на кривих в'язкості при температурі 1347 °C [133]. Дослідження в'язкості розплавів Fe–B методом затухаючих крутильних коливань тигля з розплавом, який нагрівали до 1500 °C показали, що при вмісті 4–14 % ат. бору спостерігається збільшення в'язкості [133] (рис. 1.10, б). Для сплаву з вмістом бору 14 % ат. спостерігається гістерезис між політермами нагрівання та охолодження при температурі 1327 °C, який автори роботи пов'язують зі зміною мікрокомплексів в рідині.

Для сплавів з вмістом бору 15–22 % ат. температура гістерезису між політермами нагрівання та охолодження збільшилась до 1427 °C. При вмісті 23 % ат. ця температура складала 1547 °C [133]. Тобто, зі збільшенням вмісту бору в сплаві температура гістерезису збільшується. Автори пояснюють гістерезис на кривих

в'язкості незворотними змінами розплаву при нагріванні вище температури ліквідусу, а саме, зменшенням кількості мікрокомплексів в розплаві [128–133].

Наявність максимумів на кривих в'язкості при вмісті бору 20 % ат. та 32 % мас. дозволила авторам зробити припущення, що в розплаві відбувається утворення мікрокомплексів з хімічним складом близьким до фаз Fe_2B та Fe_4B [131–133].

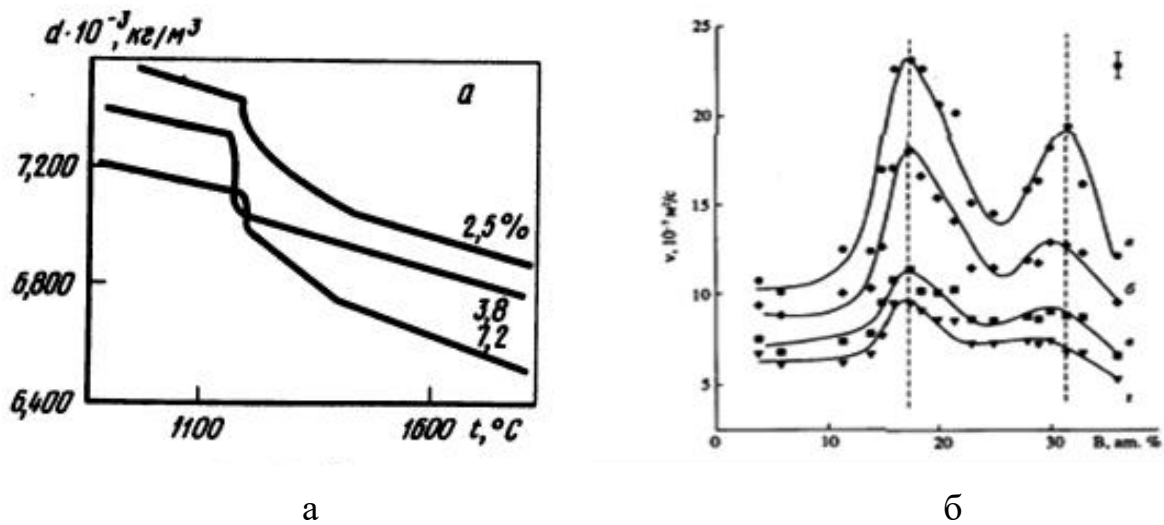


Рисунок 1.10 – Залежність від температури: а) густини розплаву [117], б) в'язкості [131]

Окрім цього, дослідження політерм в'язкості для чистого заліза показали наявність гістерезису при температурах 1590 °C та 1645 °C, що відповідає структурному перетворенню в розплаві заліза [132]. В роботі [132] виявлено, що при збільшенні концентрації бору в інтервалі температур 1573–1693 °C відбувається зменшення стабільних мікрокомплексів та збільшується однорідність розплаву. Окрім цього, дослідження політерм в'язкості для чистого заліза показали наявність гістерезису при температурах 1590 °C та 1645 °C, що відповідає структурному перетворенню в розплаві заліза [132]. В роботі [132] виявлено, що при збільшенні концентрації бору в інтервалі температур 1573–1693 °C відбувається зменшення стабільних мікрокомплексів та збільшується однорідність розплаву. Даний ефект дуже сильно проявляється на політермах в'язкості зразків в режимі нагріву. Для концентраційного інтервалу бору 17,5–

27,0 % ат. спостерігається петля гістерезису при температурі 1520 °С, числове значення якого збільшується зі збільшенням вмісту бору. На ізотермах в'язкості спостерігається чітко виражений максимум в режимі нагрівання для сплавів з вмістом бору 16 % ат., а при охолодженні – кілька піків, що знаходяться в області більш високих концентрацій – до 18 % ат. бору [132]. За результатами, наведеними авторами роботи [133], при відносно невеликих перегрівках розплаву вище лінії ліквідусу (до 50°С) час життя мікрокомплексів становить ~10 с, а при більших перегрівках (в області температур 1300–1420 °С) – 10^{-13} – 10^{-14} с. Автори роботи [133] вказують, що мікрокомплекси в розплавах можуть існувати 10^{-7} – 10^{-9} с. В наведених літературних джерелах [131–133] для сплавів з однаковим вмістом бору температури, при яких спостерігається аномалія в'язкості розплавів (наявність гістерезису на політермах в'язкості), не узгоджуються.

Таким чином, незважаючи на те, що дослідження мікроструктури, фізичних та хімічних властивостей сплавів системи Fe–B ведуться вже кілька десятиліть, актуальним залишається питання щодо впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу на однорідність розплаву (визначення температури, за якої відбудеться значне зменшення термодинамічно стійких мікрокомплексів), формування первинних фаз та на їх фізико-механічні властивості.

1.5. Фазовий склад та фазові перетворення в сплавах системи Fe–B–C

Як відомо, бор зменшує твердість фериту і збільшує швидкість росту феритних зерен [134]. Малі добавки бору підвищують поверхневий натяг на границі старої та нової фази, збільшуючи роботу утворення термодинамічно стійкого мікрокомплексу, здатного до зростання, і таким чином знижують ймовірність зародження центрів кристалізації [134]. Високу ефективність мікролегування бором пояснюють тим, що бор має менший атомний радіус і дуже низьку розчинність в залізі, зосереджується по границях зерен аустеніту, на яких концентруються різні дефекти структури [135]. Атоми бору розміщуються в цих дефектних ділянках, знижують енергію границь зерен, зменшуючи ймовірність зародження центрів кристалізації [136]. Автори робіт [137–138]

представили результати розрахунку енергії Гіббса розплаву, аустеніту, фериту, боридів Fe_2B і FeB , цементиту Fe_3C для системи Fe-B-C , але в даних термодинамічних методах не враховані флуктуації. В роботах [137–138] наведені ізотермічні перерізи діаграми Fe-B-C при температурах 427–1000 °С. В роботі [138] показано, що при охолодженні від високих температур по границях аустенітних зерен може утворюватися кубічний борокарбід $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$, який може існувати при температурах вище 1243 °С і нижче 600 °С. В даній роботі [138] виконані розрахунки термодинамічних функцій фаз, що містять бор, без врахування внесків, пов'язаних з флуктуаціями, які будуть впливати на результат, особливо при високих температурах.

Наразі відомо, що бор та вуглець мають малу розчинність в решітці ОЦК та ГЦК заліза [137–138], але межа розчинності одночасно бору та вуглецю в сплавах системи Fe-B-C не визначена. Як відомо, мікроструктура сплавів з вмістом бору 1,0–2,5 % мас. та 0,5 % мас. вуглецю складається з дендритного фериту, перліту і боридної евтектики, яка розташована в об'ємі зерна та по границях зерен [130]. Авторами роботи [139] зазначено, що морфологія перліту в сплавах нерегулярна. Борокарбіди $\text{M}_2(\text{B}, \text{C})$ мають чотири типи морфології: кластерну, дендритну, об'ємну та тонку ретикулярну. Якщо порівняти об'ємну частку борокарбідів у сплавах з різним вмістом бору, можна помітити, що зі збільшенням вмісту бору, об'ємна частка дендритів та окремих включень боридів $\text{M}_2(\text{B}, \text{C})$ зростає. При кристалізації сплавів системи Fe-B-C з малим вмістом бору та вуглецю первинною фазою є аустеніт. За реакцією $\text{L} \rightarrow \gamma + \text{M}_2(\text{B}, \text{C})$ відбувається утворення боридів. Слід зазначити, що за результатами диференційного термічного аналізу при збільшенні вмісту бору в сплаві температура утворення перліту та тепловий ефект змінюються. При нагріванні до температури 1400 °С та охолодженні зі швидкостями 40 °С/с, 15 °С/с та 6 °С/с відбувається утворення вторинних борокарбідів та збільшення мікротвердості і зносостійкості сплавів [139].

Автори робіт [11–13] зазначають, що сплави системи Fe-B-C з вмістом бору 1,5 %–4,5 % мас. та вуглецю 0,4–1,5 % мас. мають покращені механічні

властивості, такі як: твердість, зносостійкість, мікротвердість, ударна в'язкість. Сплав Fe–2,1В складається в основному з металевої матриці (перліт і мартенсит), фаз M_2V та $M_{23}(V, C)_6$. Швидкість охолодження має великий вплив на утворення фаз. Дослідження сплавів [140] з вмістом C=0,35 % мас., V=2,10 % мас., Mn=1,87 % мас., Cr=4,23 % мас., решта – залізо, після нагріву до температури 1000 °C та витримки протягом 10 хвилин, подальшого охолодження зі швидкостями 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1, 5, та 30 °C/c показало, що перліт утворюється при швидкості охолодження 0,1 °C/c, перліт і мартенсит утворюються в діапазоні швидкостей охолодження 0,2–0,5 °C/c. Крім того, зі збільшенням швидкості охолодження збільшується густина дислокацій в матриці, а мікротвердість матриці зменшується [140]. Також, зі збільшенням швидкості охолодження збільшується об'ємна частка фази $M_{23}(V, C)_6$. Максимальні напруження в зразках, що виникають при швидкості охолодження 0,5 °C/c і 30 °C/c, приблизно на 18 % і 36 % більше порівняно зі зразками, охолодженими зі швидкістю 0,1 °C/c. В роботі [140] показано, що сплав Fe–2,1В, охолоджений зі швидкістю 0,5 °C/c, має оптимальний комплекс механічних властивостей.

В роботі [11] досліджено структури після кристалізації литого Fe–В–С сплаву, що містить більше 2,0 % мас. бору і вуглецю менш, ніж 0,2 % мас., а також структури та властивості сплаву після термічної обробки. Результати дослідження показали, що структура литого сплаву Fe–В–С після кристалізації складається з бориду (Fe_2V), який утворився по границях зерен. Твердість литого Fe–В–С сплаву наближається до 60 HRC, його ударна в'язкість і динамічна в'язкість руйнування становить більш ніж 10 Дж/см² та 30 МПа, відповідно. У стані сухого зносу литий Fe–В–С сплав має покращену стійкість до стирання. Його стійкість до стирання є більшою, ніж у білого чавуну, та наближається до високохромістого білого чавуну. Відомо, що збільшення вмісту вуглецю в сплаві Fe–В–С, що містить до 80 % мас. заліза, знижує термічну стійкість, підвищує на декілька градусів температуру Кюрі і зменшує нахил кривої намагніченості [141]. Автори роботи [141] вказують, що при збільшенні вмісту бору та вуглецю в сплаві зростає числове значення коерцитивної сили. Коерцитивна сила для

сплавів Fe–B–C завжди вище, ніж для бінарних сплавів Fe–B. Для сплавів з вмістом заліза більш ніж 82 % ат. при заміні вуглецем атомів бору в сплаві знижується стійкість до кристалізації, а стабільність спочатку збільшується, а потім зменшується. Кристалізація аморфних плівок сплавів Fe–B–C демонструє зниження температури на початку процесу кристалізації при вмісті заліза вище 84 % ат. Автори [142–143] пояснюють отриманий результат тим, що при меншому вмісті заліза в сплаві вуглець більш активно заміщує бор.

Авторами роботи [142] визначено, що коерцитивна сила завжди є вищою для потрійних сплавів Fe–B–C, ніж для бінарних сплавів Fe–B. Отриманий результат пояснюють тим, що коерцитивна сила спочатку повільно зростає при збільшенні температури кристалізації, а потім зменшується, оскільки атоми бору заміщуються атомами вуглецю.

Авторами роботи [142] було отримано результати, які свідчать про те, що литі сплави Fe–B–C з вмістом 1,0 % мас. бору та 0,2 % мас. вуглецю мають борид Fe_2B , який не розчинився повністю при нагріванні до 1050 °C. Розчинення бориду спостерігається при нагріві до більш високих температур. Одночасно з розчиненням бориду при нагрівах до високих температур змінюється його морфологія, від колоній боридів до роздробленої колонії та окремих кристалів. Коли температура нагрівання становила 1050 °C, борид повністю перетворився в окремі кристали [5]. Авторами роботи [143] зазначено, що сплав $Fe_{0,68}B_{0,16}C_{0,16}$ після відпалу при температурі 800 °C за результатами рентгеноструктурного аналізу містить кубічний борокарбід $Fe_{23}(B, C)_6$. На дифрактограмі лінії інших фаз не були виявлені. Структура сплавів з вмістом вуглецю 0,3 % мас. та бору 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5% і 3,0 % мас. представлена фазами фериту та перліту, а по границях зерен спостерігається утворення бороцементитної евтектики. При збільшенні вмісту бору відбувається утворення боридної евтектики [144].

При вмісті бору до 3,8 % мас. в розплаві при кристалізації внаслідок евтектичної реакції відбувається утворення бориду Fe_2B . При кімнатній температурі структура сплавів складається з фериту, перліту, евтектичного бориду та вторинного борокарбиду [135].

Дослідження корозійної стійкості [145–146] показали, що в розчині 0,1 % H_2SO_4 та 3 % NaCl корозійна стійкість сплавів Fe–B–C збільшується у порівнянні зі сплавами, що містять кремній, бор, вуглець та фосфор.

В процесі термічної обробки зразки (попередній відпал при температурі 897 °C протягом години) сплавів Fe–B–C були нагріті до температури на 30 °C вище від лінії ліквідусу, а потім охолоджені до кімнатної температури зі швидкістю 10–100 °C/c [147–148]. В структурі таких сплавів виявили первинні бориди Fe_2B , фазу $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ та дисперсну зі стрижневою морфологією евтектику $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$.

Порівняння в'язкості сплавів систем Fe–B і Fe–C при 1600 °C в залежності від вмісту бору та вуглецю показали, що в'язкість розплаву Fe–B збільшується зі збільшенням концентрації бору. В'язкість розплаву Fe–C незначно зменшується зі збільшенням концентрації вуглецю [149]. Автори роботи [135] пояснюють отриманий результат різницею у енергії зв'язку між атомами бору та вуглецю із залізом в бінарних сплавах. Вуглець утворює твердий розчин проникнення (γ -фаза, розчинність вуглецю при 1127 °C становить 8 % ат.) [149]. З іншого боку, розчинність бору в залізі є значно меншою (розчинність бору при 1400 °C становить 0,02 % ат.) [149]. Це означає, що бор майже не утворює твердого розчину із залізом. Цементит (Fe_3C), що утворюється при розпаді $\text{Fe}(\gamma)$, є метастабільною фазою, але борид Fe_2B та моноборид FeB – стабільні інтерметалеві сполуки, що існують у системі Fe–B. В роботі [135] взаємозв'язок між термодинамічними величинами та в'язкістю теоретично не визначений. Вільна енергія Гіббса утворення бориду Fe_2B ($-69,5$ кДж·моль $^{-1}$ при 25 °C) та монобориду FeB ($-70,0$ кДж моль $^{-1}$ при 21 °C) значно нижча, ніж цементиту Fe_3C ($20,0$ кДж ·моль $^{-1}$ при 21 °C), що вказує на те, що зв'язок між залізом і бором значно міцніший, ніж зв'язок між залізом та вуглецем. Отже, в'язкість системи Fe–B може бути більшою через більшу енергію зв'язку між залізом і бором, ніж між атомами вуглецю та заліза [150]. Окрім цього, автори [150] зазначають, що для зменшення в'язкості сплавів Fe–B треба виконати їх нагрів вище температури ліквідусу. Отримані в роботі [149] результати щодо енергії зв'язку

між атомом бору та заліза, вуглецю та заліза добре узгоджуються з результатами, представленими в роботах [150–153], де зазначено, що атомам бору більш енергетично вигідно розташовуватися серед атомів заліза, ніж атомам вуглецю. Одним із перших дослідників системи Fe–B–C був Г. Тамман, який за результатами мікроструктурних та теоретичних досліджень побудував ізотермічні та поліедричні перерізи діаграми Fe–B–C [151].

За Тамманом, на поверхні ліквідусу спостерігається мінімум при вмісті бору 2,9 % мас. та вуглецю 1,5 % мас. та температурі 1110 °C. Точка потрійної евтектики за Тамманом є місцем перетину ліній двох моноваріантних подвійних евтектик. Точка евтектоїда безперервно зміщується від 0,8 % мас. до 0,2 % мас. при збільшенні вмісту бору в сплаві від 0 % до 0,01 % мас. (рис. 1.11, а) На рис. 1.11, б представлений перехід від перитектичного перетворення при 1113 °C до евтектоїдного при 727 °C [151].

Мікроструктура потрійної евтектики має структуру перліту і містить ферит, бороцементит та борид. В роботах Таммана було зазначено про існування квазібінарного перерізу [152–153]. В роботі [154–155] представлена поверхня ліквідусу, на якій визначено інтервал існування фази $Fe_{23}(B,C)_6$ безпосередньо після кристалізації. В роботі зазначено, що в системі відбувається три подвійні евтектичні реакції (Fe– Fe_2B , Fe– Fe_3C , Fe_2B – Fe_3C) та три потрійні. Відсутність утворення фази $Fe_{23}(B,C)_6$ після кристалізації визначено авторами роботи [150] (рис. 1.11). На поверхні ліквідусу була визначена точка потрійної евтектики при вмісті бору 2,9 % мас. та вуглецю 1,3 % мас. Автори роботи [155] приводять фазовий склад, фазові перетворення та ізотермічні перерізи діаграми стану системи Fe–B–C при температурах в інтервалі 600–1000 °C [144, 150] (рис. 1.11). В роботі [156] наведена на площині поверхня ліквідусу, на якій відображена точка перетину двох евтектик та перитектики. Вона має місце при вмісті бору 2,6 % мас. та вуглецю 1,5 % мас. при температурі 1066 °C. Дослідження процесів кристалізації та фазових перетворень, що відбуваються в сплавах системи Fe–C–B, наведені в роботах [10, 145, 150–153]. В цих роботах показано, що в сплавах системи Fe–C–B існує квазібінарний переріз, на якому при вмісті бору 3,5 % мас.

та вуглецю 4,5 % мас. при температурі 1180 °С існує точка перетину двох моноваріантних евтектик та перитектики (рис. 1.11).

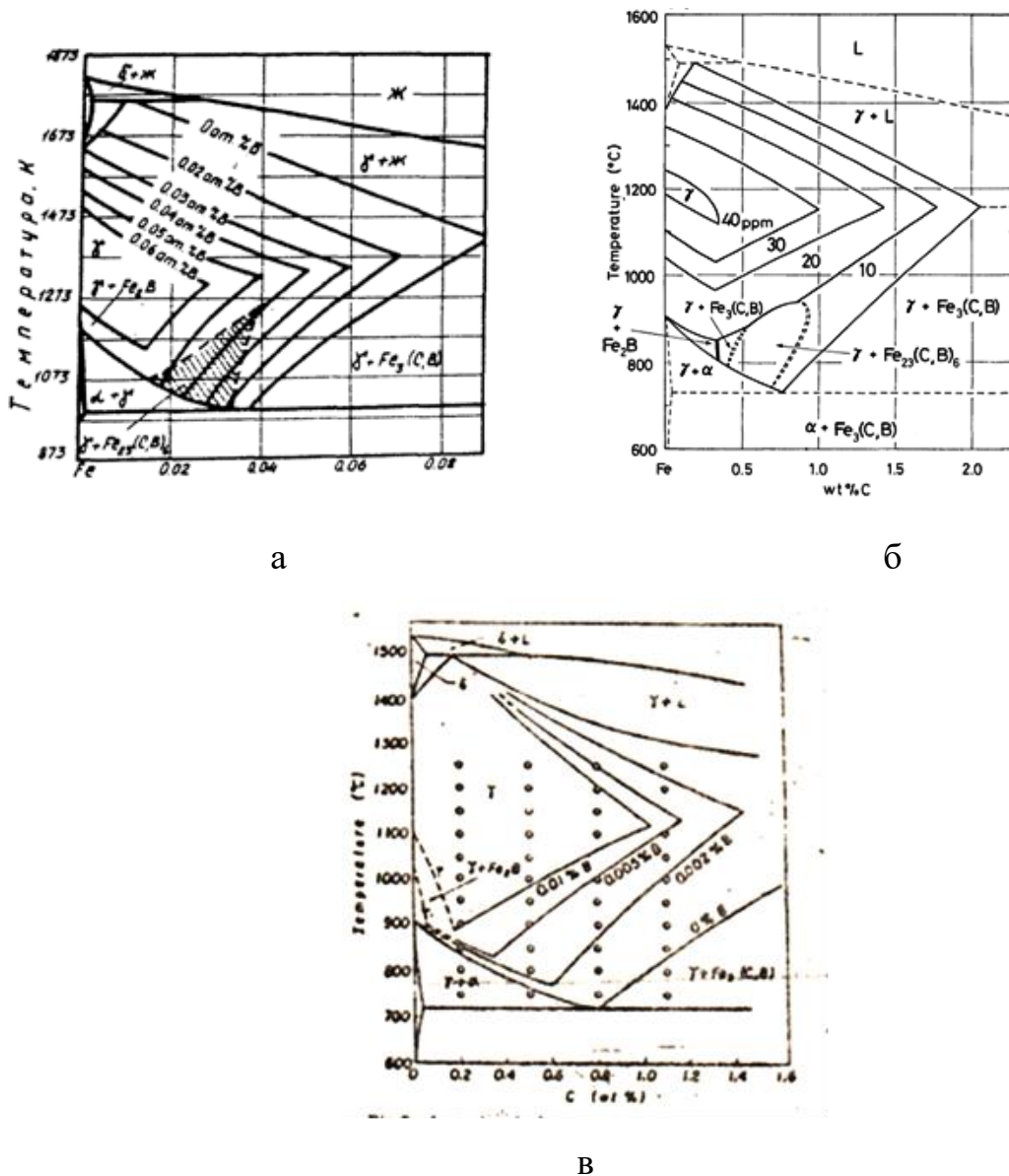


Рисунок 1.11 – Вертикальний переріз діаграми стану системи Fe–B–C:
а) Тамман [152], б) [147], в) [149]

Отже, в наведених роботах не представлено поверхню ліквідусу в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C. Таким чином, наведені в даному розділі результати досліджень різних авторів показали, що первинними фазами в сплавах системи Fe–B–C при кристалізації можуть бути γ -залізо, бороцементит Fe₃(B,C) та борид Fe₂B, але ділянки їх існування на діаграмі не визначено. Крім

цього, не досліджено вплив вуглецю та бору на температуру термодинамічної стійкості розплавів Fe–B–C, за якої відбудеться зменшення кількості термодинамічно стабільних мікрокомплексів.

1.6. Вплив деформації сталей та сплавів на дифузію вуглецю та бору при насиченні поверхні сталі

Попередня пластична деформація впливає на процес дифузійного насичення поверхні [153–154]. При холодній деформації сплавів зі збільшенням ступеня деформації підвищуються всі характеристики міцності: границя плинності, границя міцності, твердість. Міцність особливо зростає на початкових стадіях деформації (до 20–30%), при подальшому підвищенні ступеня деформації інтенсивність зміцнення зменшується. При холодній деформації сплавів відбуваються міжзеренні та внутрішньозеренні руйнування, з'являються мікроскопічні тріщини, які з ростом ступеня деформації збільшуються, що призводить до зниження пластичності металу.

В результаті холодної пластичної деформації металів і сплавів в фериті утворюється дислокаційна комірчаста структура, яка формується в декілька послідовних етапів [155]. Малим ступеням пластичної деформації відповідає переміщення поодиноких, рівномірно розподілених дислокацій за кількома системами ковзання. Взаємодія між дислокаціями призводить до формування вигинів різної амплітуди і кривизни на дислокаційній лінії [155]. Подальше збільшення кількості дислокацій одночасно зі збільшенням напружень призводить до виникнення криволінійних фрагментів мікроструктури [156]. Подальше зростання ступеня деформації призводить до збільшення накопиченої густини дислокацій та супроводжується розвитком еволюційних процесів: зміною дислокаційної комірчастої структури. Попередня деформація також впливає на зміну фазового складу сплаву [157–158]. Так, наприклад, цементит – карбід заліза Fe_3C , який є однією з основних структурних складових вуглецевих низьколегованих сталей, визначає їх міцність і пластичні властивості. В роботі [158] показано, що зі збільшенням ступеня пластичної деформації відбувається

дроблення цементитних пластин в об'ємі зерна і спостерігається зменшення їх товщини. Як відомо, вплив дефектної структури сталі, що формується під дією попередньої пластичної деформації, на дифузію вуглецю неоднозначний. При дослідженні цементації сталей з малим та середнім вмістом вуглецю після попередньої пластичної деформації зі ступенем 0–50 % отримані результати, що свідчать про зниження швидкості дифузії вуглецю [159–160]. Результати досліджень показали, що попередня холодна пластична деформація не сприяє дифузії вуглецю. Іншу думку висловили автори робіт [161], які зазначили, що великий вплив на процес насичення має ступінь деформації: існує оптимальний ступінь деформації (25 %), який сприяє утворенню найбільшого дифузійного шару. Отриманий результат пояснюють тим, що в результаті попередньої деформації зі ступенем 25 % можливе збереження полігональної структури при нагріванні до високих температур. Так, в роботі [162] автори вказують на те, що при одночасному насиченні бором і вуглецем відбувається утворення поверхневого шару, структура якого представлена незалежними структурами обох елементів. Автори роботи [162] дійшли висновку, що атоми бору за більш короткий час, ніж атоми вуглецю, утворюють атмосфери Коттрелла навколо одиночних дислокацій у субграниць.

При дослідженні процесу борування встановили, що первинною фазою є борид Fe_2B , який перебудовується в борид FeB в результаті заповнення вакансіями боридних площин [163]. Процесу насичення бором поверхні сплавів присвячено досить багато робіт [162–164].

Для цього автори робіт використовували суміш, що містить B_4C . В результаті дифузійного насичення у цій суміші спостерігалось утворення борованого шару з підшаром. Отримані боровані шари мали високу твердість, корозійну стійкість, але малу ударну в'язкість та високу крихкість. У зв'язку зі спірністю та малою вивченістю даного питання, а також у зв'язку з тим, що попередня пластична деформація впливає на процес утворення фаз в дифузійному шарі в процесі насичення поверхні сплавів бором та вуглецем,

представляє значний інтерес подальше дослідження впливу попередньої пластичної деформації на одночасну дифузію бору та вуглецю.

1.7. Постановка завдань досліджень

Розгляд літературних джерел свідчить про те, що багато питань, які стосуються аналізу впливу хімічного складу сталей та сплавів на структурний стан та фізико-механічні властивості при кристалізації з рівноважного та нерівноважного станів, які досягаються за допомогою нагріву розплаву вище лінії ліквідусу та подальшого охолодження з різними швидкостями, не вирішені. Для вирішення поставленої науково-практичної проблеми в даній дисертаційній роботі були поставлені наступні завдання:

1) Теоретично отримати лінію термодинамічної стійкості сплавів та експериментально виконати перевірку отриманих результатів на бінарних модельних сплавах з різним хімічним складом.

2) Встановити раціональний вміст хімічних елементів у конструкційних вуглецевих сталях з вмістом вуглецю 0,50–0,65 % мас. для отримання сталей з поліпшеними механічними властивостями.

3) Дослідити вплив хімічного складу та мікролегування, режимів обробки на особливості формування структури та механічні властивості конструкційних сталей з вмістом вуглецю 0,50–0,65 % мас. та з підвищеним вмістом кремнію та марганцю.

4) Встановити закономірності впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження вуглецевих сталей з вмістом вуглецю 0,50–0,65 % мас. на особливості структуроутворення, механічні, експлуатаційні та фізико-хімічні властивості.

5) Дослідити вплив такого фактору, як швидкість охолодження, вміст кремнію та марганцю у вуглецевих сталях з вмістом вуглецю 0,35–0,60 % мас. на формування структурних складових при безперервному литті.

6) Встановити закономірності щодо утворення первинних фаз в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C, побудувати тривимірну

поверхню ліквідусу системи Fe–B–C, що дозволить визначити раціональний склад насичуючого середовища (вміст бору та вуглецю) для бороцементації.

7) Визначити закономірності впливу хімічного складу насичуючого середовища та режимів термообробки низьковуглецевих сталей на глибину, фазовий склад, механічні та службові властивості бороцементованих шарів. Розробити спосіб насичення поверхні низьковуглецевих сталей бором та вуглецем для отримання бороцементованих шарів, що не містять борований шар, з підвищеними механічними та експлуатаційними властивостями, у порівнянні з цементованими шарами.

1.8. Список використаних джерел у розділі 1

У розділі 1 використані джерела [1–164]. Їх найменування представлені у загальному списку використаних джерел.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Матеріали досліджень

Матеріалами для досліджень в розділі 4 були промислові плавки поточного виробництва сталі марок 2, Т (базові), дослідно-промислової сталі К та сталі дослідного складу лабораторного способу виробництва.

Виплавку дослідних сталей експериментальних хімічних складів, деформаційну і термічну обробку дослідних злитків за режимами, що моделюють заводську технологію, виготовлення зразків, проведення досліджень структури і механічних властивостей нової сталі здійснювали в лабораторних умовах.

Лабораторну плавку виконували на комплексній установці, що складається з плавильного агрегату ІТПЕ-0,01 закритого типу і високочастотного джерела струму ВТГ-20-22, що має станцію автономного охолодження (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 – Експериментальний комплекс, що включає в себе індукційну плавильну піч ІТПЕ-0,01 і генератор ВТГ-20-22

Виплавку дослідних плавок проводили шляхом переплавлення 8,5–9,0 кг металевої шихти на базі сталі для залізничних коліс, потім розігрівали в печі протягом 40 хвилин до температури точки Кюрі, після чого протягом 1,5 годин метал нагрівали до утворення розплаву (рис. 2.2). Після витримки протягом 30 хв виконували розлив розплаву в графітовий тигель (рис. 2.2, б).



Рисунок 2.2 – Розливання сталі з плавильного модуля (а), графітовий тигель для розливки дослідної сталі (б)

Для легування сталі застосовували такі матеріали: феросиліцій (ФС65); феросилікомарганець (МнС17); ферохром (ФХ850 і ФХ025); ферованадій 80 (ФВД80); нікель; молібден; вуглецевмісний матеріал (С не менше 85 %); азотований силікомарганець.

Від донної частини дослідних злитків були відібрані проби висотою 110 мм. У лабораторних умовах була проведена гаряча пластична деформація дослідних злитків на величину 50 % при температурі 1260 °С на гідравлічній випробувальній машині ЦД-40.

Температура нагрівання проб під гарячу деформацію досягала 1260 °С, що відповідає температурі нагріву колісної заготовки в промислових умовах у кільцевій печі в лабораторних умовах та умовах ПАТ «ІНТЕРПАЙП НТЗ». Контроль температури нагріву злитків здійснювали пірометром («Промінь»). Дослідження впливу хімічного складу промислових плавок та лабораторних на утворення первинних фаз при безперервному литті (розділ 4) представлені в табл. 2.1. Сталеві заготовки були отримані в результаті безперервного лиття заготовки Ø 450 мм в промислових умовах МЗ «Дніпросталь», який включав два етапи охолодження: 1 – зона первинного охолодження у охолоджувальному водою кристалізаторі, швидкість охолодження зразків складала від 10^4 °С/с до 1 °С/с; 2 – зона вторинного охолодження на повітрі, швидкість охолодження металу заготовки змінюється від 29 до 1 °С/с. Затвердіння заготовки відбувається

протягом 10–20 хвилин і супроводжується складними фізико-хімічними процесами.

Таблиця 2.1 – Вміст хімічних елементів в досліджуваних сталях

Умовне позначення	Спосіб виробництва	Основні легуючі елементи			Додаткові легуючі елементи									
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	V	Ti	
1	промисловий	0,56	0,20	0,70	0,009	0,004	-	-	-	0,010	-	0,011	0,009	
5	Лабораторний	0,50	0,45	0,75	0,014	0,0056	0,056	0,085	0,0098	0,051	0,136	0,0028	0,0018	
7		0,57	0,18	0,61	0,0130	0,0044	0,053	0,084	0,0076	0,043	0,138	0,0038	0,0011	
12		0,55	0,16	0,63	0,0210	0,0290	0,027	0,026	0,003	0,0016	0,026	0,0011	0,0005	
15	Промисловий, БЛЗ	0,48	0,29	0,73	0,008	0,005	0,197	0,103	0,011	0,004	0,153	0,032	-	
16		0,47	0,34	0,65	0,007	0,002	0,20	0,08	0,008	0,009	0,16	0,032	-	
17		0,46	0,32	0,65	0,007	0,002	0,19	0,10	0,009	0,011	0,15	0,032	-	
10		0,36	0,21	0,54	0,014	0,004	0,12	0,10	0,011	-	0,15	\leq 0,005	-	

Наведено хімічний склад безперервнолитої заготовки, який був визначений за ківшевою пробєю в лабораторії ТОВ «МЗ «ДНПРОСТАЛЬ».

При кристалізації зразків сталей охолодження сталі з максимальною швидкістю відбувається при безпосередньому контакті металу з поверхнею водоохолоджуваного кристалізатора. В роботі було виконано дослідження впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу до 200 °С та швидкості охолодження 10–10⁴ °С/с на структуроутворення в сталях.

Виплавку виконували за допомогою комплексної установки, що складається з плавильного агрегату ІПЕ-0,01 закритого типу і високочастотного джерела струму ВТГ-20-22, що має вбудовану станцію автономного охолодження. Ця установка дозволяє виплавляти в лабораторних умовах дослідні сталі, в тому числі спеціально леговані марганцем, кремнієм, хромом, молібденом та ін. Для виконання поставленого завдання і досягнення заданих меж за хімічним складом нових розроблених складів сталі був обраний найбільш відповідний варіант шихтового матеріалу для можливості доведення до потрібних меж за вмістом легуючих елементів. Для забезпечення необхідних показників в досліджуваних варіантах і відсутності небажаних домішок

присутніх в рядовому брухті в якості вихідної сировини вибрали метал колісної марки 2 з готового колеса. Хімічний склад шихти наведено в табл. 2.2. Плавку проводили методом перепалювання без примусового окислення домішок. З огляду на малий обсяг печі і той факт, що діаметр тигля становить всього близько 100 мм, шихту подрібнювали до розмірів 20×30×10 мм, попередньо відпустивши метал в муфельній печі. Виплавка дослідних плавок проводилася шляхом переплавлення 8,5–9,0 кг металевій шихти на базі сталі для залізничних коліс.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад шихти

Хімічний склад шихтової заговки, % мас.											
C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	V	Cu	Ti	Mo	Al
0,58	0,29	0,71	0,002	0,011	0,13	0,11	0,005	0,14	0,005	0,023	0,005

Металеву шихту розігрівали в печі протягом 40 хвилин до температури точки Кюрі (режим роботи печі в цей період був максимальний, що пов'язано з фізичними умовами передачі електричної енергії металевій шихті), після чого протягом 1,5 годин метал нагрівали до його повного розплавлення. Розігрів розплавленого металу здійснювали ще протягом 30 хв, після чого його виливали в сталеву клиноподібну форму попередньо оброблену вапном (рис. 2.3), а залишок металу виливали в графітовий тигель, який був попередньо підсушений та підігрітий (рис. 2.5). Контроль температури нагріву розплаву та швидкості охолодження здійснювали за допомогою хром-алюмелевої термопари, яка безпосередньо була занурена в розплав, та регулятора температури ВРТ-3. Перед виливанням металу в клиноподібну ливарну форму, термопару покривали протипригарним покриттям. Для легування дослідної сталі застосовували такі матеріали: феросиліцій (ФС65); феросилікомарганець (МнС17); ферохром (ФХ850 і ФХ025); ферованадій 80 (ФВД80); нікель; молібден; вуглецевмісний матеріал (С не менше 85 %). Метод присадки легуючих елементів в захисному металевому коробі з примусовим зануренням в розплав дозволив досягти нормальних показників із засвоєння елементів.

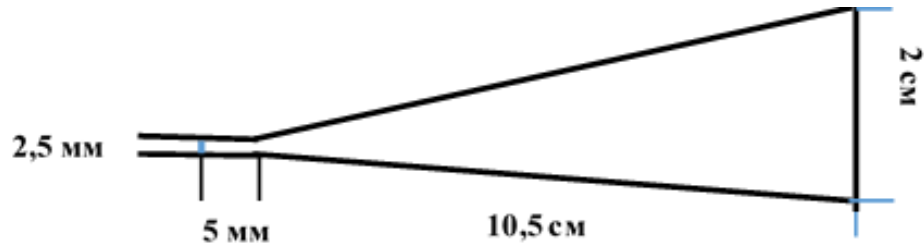


Рисунок 2.3 – Ескіз клиноподібної ливарної форми

Для найбільш ефективного насичення сталі азотом при плавленні необхідно перебувати в зоні температур 1530–1700 °С. При проведенні дослідних плавок вибрали інтервал 1620–1650 °С, щоб, в свою чергу, забезпечити необхідне засвоєння азоту і виключити підвищений угар легуючих при надмірному перегріванні.

Одним з важливих факторів, що впливають на засвоєння азоту в сталі, є вміст кисню в металі. Так, при збільшенні концентрації кисню в металі від 0,067 до 0,144 % час досягнення рівноважної концентрації збільшується в два рази.

Таким чином, перед азотним легуванням необхідно проводити глибоке розкислення сталі.

Такі елементи як марганець, хром, молібден, ванадій та ін., розчинені в залізі, підвищують в ньому розчинність азоту. Тому їх вміст перед азотним легуванням має бути максимальним в межах марочного регламенту. Виходячи з цього, азотований силікомарганець взяли за доцільне вводити в піч в заключний період плавки, після глибокого розкислення і введення легуючих добавок, що підвищують розчинність азоту.

Отже, технологія виплавки азотовмісних марок сталі в умовах ІЧМ проводилася за наступною схемою.

Плавку проводили методом переплавки без примусового окислення домішок в індукційній печі ІТПЕ-0,01. Вага шихти становила 9 кг. Після розплавлення шихти та досягнення оптимальної температури вводили

розрахункові кількості добавок легуючих елементів і розкислювачів, виходячи з досвіду попередніх досліджень з поведінки і вигорання елементів.

Розрахункову кількість феромарганцю і силікомарганцю для коригування хімічного складу вводили в метал за 15 хв до випуску, потім додавали феросиліцій і витримували протягом п'яти хвилин для усереднення, після чого вводили вуглецевмісний матеріал і додатково витримували метал ще протягом п'яти хвилин. Перед присадкою феросплавів проводили попереднє розкислення алюмінієм в кількості 0,5 кг/т.

Після усереднення хімічного складу і виходу на необхідну температуру робили скачування шлаку і додатково легували розплав алюмінієм та/або титаном з розрахунку засвоєння 50 % кожного. Після чого негайно вводили азотовмісний силікомарганець з вмістом азоту 7–8 % і витримували протягом 3–4 хвилин. Для забезпечення необхідних показників в варіантах, що досліджувалися, і відсутності небажаних домішок присутніх в рядовому брухті в якості вихідної сировини вибрали метал колісної марки 2 з готового залізничного колеса. Після нагріву до температури вище лінії ліквідусу на 145–155 °С (1620–1630 °С) вводили в метал феромарганець і силікомарганець для коригування хімічного складу за вмістом марганцю і витримували протягом 6–15 хв для усереднення розплаву за хімічним складом, потім додавали феросиліцій для коригування вмісту кремнію і витримували протягом 6–12 хв для усереднення, після чого вводили вуглецевмісний матеріал і додатково витримували метал ще протягом 6–15 хв при температурі 1620–1630 °С, яка вища на 145–155 °С за температуру ліквідусу для заданої марки сталі.

Після усереднення хімічного складу і виходу на необхідну температуру робили скачування шлаку і додатково легували розплав алюмінієм і/або титаном з розрахунку засвоєння 50 % кожного з зазначених матеріалів. Після чого одразу вводили азотовмісний силікомарганець з вмістом азоту 7–8 % і витримували метал протягом 6–12 хв. Потім розливали плавку в задалегідь прогріту виливницю.

На основі результатів дослідних плавок було визначено, що найбільш ефективно вводити азотований силікомарганець, закріплений на металевій штанзі з примусовим інтенсивним зануренням в розплав, за 6–15 хв. до випуску металу.

Витримка розплаву в печі більше 6–15 хв. призводить до його переокислення, а менше 5 хвилин – не забезпечує повного розчинення азотовмісного сплаву. При такій методиці засвоєння азоту на наступних плавках склало близько 50 %.

Потім розливали плавку в заздалегідь прогріту графітову виливницю.

Для полегшення видалення з поверхні металу перед розливанням та унеможливлення потрапляння шлаку в злиток використовували коагулятор шлаку для очищення поверхні металу в індукційній печі.

З огляду на малий обсяг металу і, відповідно, високу швидкість застигання злитка, його додатково утеплювали екзотермічною сумішшю для зменшення усадочної раковини і осьової ліквідації в дослідному злитку (рис. 2.5).

Таблиця 2.3 – Хімічний склад дослідних сталей марки 2

Маркування проб	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	V	N
2.5, 2.6	0,57– 0,60	0,27– 2,9	0,66– 0,70	0,009	0,010	0,016	0,0012	≥0,003	0,003

Застосування цих матеріалів дозволило отримати злитки без забруднень шлаковими включеннями і отримати щільний, сформований злиток дослідних сталей без значної усадки і браку за пухкістю структури в його верхніх шарах. Вид поверхні злитка представлений на рис. 2.5.

Для визначення впливу температури нагріву на 50 ± 10 °C вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження при кристалізації $10\text{--}10^3$ °C/c використовували сталь марки 2. Зразки дослідної сталі марки 2, що були нагріті на ~ 50 °C вище лінії ліквідусу та охолоджені при кристалізації зі швидкістю $\sim 10\text{--}10^3$ °C/c, умовно позначимо 2.5, а нагріті на ~ 150 °C вище лінії ліквідусу та охолоджені зі швидкістю $\sim 10\text{--}10^3$ °C/c умовно позначимо 2.6.

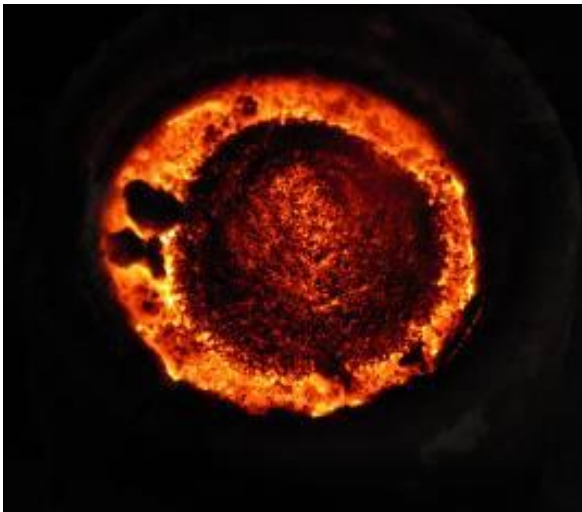


а



б

Рисунок 2.4 – Коагулятор шлаку для індукційної печі (а);
екзотермічна суміш для обігріву прибутків і виливків (б)



а



б

Рисунок 2.5 – Утеплення злитка екзотермічною сумішшю (а), вид
поверхні злитка після охолодження (б)

Матеріалом для досліджень, результати яких представлені у розділі 5, були зразки сталей: марки 2, Т, К (дослідно-промислова сталь) промислового виробництва в умовах МЗ «Дніпросталь». Сталь марки К, додатково мікролегована алюмінієм, титаном та азотом (умовне позначення К1), та сталь

марки К, мікролегована алюмінієм та азотом (умовне позначення К2) отримані в промисловій умовах у кільцевій печі в лабораторних умовах та умовах ПАТ «ІНТЕРПАЙП НТЗ» (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Хімічний склад дослідних сталей

Умовне позначення та марка сталі	Масова частка елементів, % мас.									
	C	Si	Mn	Ti	Al	N	P	S	Ni	V
6 (марка 2)	0,55	0,22	0,50	-	-	-	≤0,03	≤0,02	≤0,3	≤0,10
	-	-	-				0	5	0	
	0,63	0,45	0,90							
8 (марка Т)	0,62	0,22	0,50	-	-	-	≤0,03	0,005	≤0,3	≤0,15
	-	-	-				0		0	
	0,70	0,65	1,00							
11 (марка К)	0,57	0,85	0,70		0,002	0,01			0,00	≤0,00
	-	-	-	0,012	5	5	0,021	0,130	4	5
	0,60	1,05	0,85							
12 (К1)	0,55	0,83	0,70		0,002	0,01		≤0,00	0,01	≤0,00
	-	-	-	0,013	5	5	0,026	5	8	5
	0,60	0,90	0,90							
16 (К2)	0,55	0,85	0,70	≤0,00	0,023			≤0,00	0,01	≤0,00
	-	-	-	5		0,01	0,12	5	8	5
	0,60	0,90	0,90			7				

Виплавку сталей з умовним позначенням – К550 (К1) та К650 (К2) було виконано в лабораторних умовах, наближених до виробничих. В табл. 2.5 наведено хімічний склад дослідних сталей.

В роботі було виконано дослідження впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу на 50 ± 10 °С та 150–170 °С та охолодження зі швидкістю при кристалізації 10 – 10^4 °С/с на структуроутворення в сталях: К (дослідно-промислова сталь), сталь марки К, додатково мікролегована алюмінієм, титаном

та азотом (умовне позначення K1), та сталь марки К, мікролегована алюмінієм та азотом (умовне позначення K2) (табл. 2.5) за методикою, наведеною вище.

Таблиця 2.5 – Хімічний склад сталей для лабораторного експерименту, % мас.

Маркування проб	C	Si	Mn	P	S	Mo	Al	Cu	Ti	V	(N)
K550 (K1)	0,5	0,8	0,8	0,01	0,008	0,01	0,02	0,08	0,022	≤0,00	0,01
	6	8	9	9	7	1	3	4		5	7
K650 (K2)	0,5	0,8	0,9	0,01	0,007	0,01	0,02	0,08	≤0,00	≤0,00	0,01
	7	6	8	9	9	1	1	4	5	5	8

2.2. Методики визначення механічних властивостей

Механічні випробування на розтяг при кімнатній температурі проводили за стандартною методикою згідно ГОСТ 1497-84 на випробувальній машині фірми «Інстрон».

Визначення ударної в'язкості проводили з використанням маятникового копра PSW-30. Твердість за Роквеллом визначали за допомогою твердоміра ТК-2М. Вимірювання мікротвердості проводили за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 при навантаженнях 0,490 Н (50 гс).

2.3. Модельні сплави

В якості модельних сплавів були використані сплави – Fe–V, Al–Cu, Pb–Sb та тернарний сплав Fe–V–C. Відомо, що сплави Fe–V та Al–Cu мають різну температуру кристалізації (сплав Fe–V має набагато вищу температуру кристалізації), але при кристалізації відбувається утворення фаз (Fe₂V та Al₂Cu), що мають однакову кристалічну решітку.

Сплави системи Pb–Sb відносяться до діаграм першого типу, в яких обмежена розчинність у твердому стані та не утворюються сумісні хімічні сполуки.

Модельні сплави (Fe–V, Al–Cu, Pb–Sb) виготовляли з попередньо ретельно перемішаних і спресованих порошків матеріалів шихти. Виплавку зразків проводили в печі Таммана з графітовим нагрівачем в атмосфері аргону. Плавки виконували в лабораторних умовах в алунові тиглях, які опускали в графітні

оболонки. Використання графітних елементів забезпечувало присутність захисних газів в повітряній атмосфері печі. Для зменшення теплових втрат і отримання більш концентрованої захисної атмосфери тигель закривали кришкою з теплоізоляційного матеріалу. Перемішування розплаву здійснювали алундовим стрижнем в процесі плавки не менше трьох разів: після плавлення та 10–15 хвилинної витримки при температурі на 50–250 °С вище лінії ліквідусу і безпосередньо перед розливанням. Потім розплави виливали у мідну клиноподібну ливарну форму. Після затвердіння виливки мали форму клинів, що дозволило отримати різні швидкості охолодження. В «широкій» частині клину швидкість охолодження при кристалізації складала ~ 10 °С/с, в «середній» $\sim 10^2$ – 10^3 °С/с, а в «вузькій» $\sim 10^4$ °С/с. Контроль температури здійснювали за допомогою платино–платиноїрідієвої термопари, яку опускали в розплав в захисній кварцовій оболонці. Запис температури робили на потенціометрі КСП–4.

2.3.1. Сплави системи Fe–В

Дослідження проводили на зразках із вмістом бору 2,0–6,0 % мас., решта залізо (табл. 2.5).

Склад шихти сплавів системи Fe–В

Склад шихти	
Бор, % ат.	Залізо, % ат.
13,4	Решта
14,5	Решта
15,0	Решта
16,8	Решта
17,0	Решта

Сплави виготовляли з попередньо ретельно перемішаних і спресованих порошків матеріалів шихти.

Виправку зразків проводили в печі Таммана з графітовим нагрівачем. Плавки виконували в алундових тиглях, які опускали в графітні оболонки. Використання графітних елементів забезпечувало присутність захисних газів в повітряній

атмосфері печі. Для зменшення теплових втрат і отримання більш концентрованої захисної атмосфери тигель закривали кришкою з теплоізоляційного матеріалу.

Контроль температури здійснювали за допомогою платино–платиноїрідієвої термопари, яку опускали в розплав в захисній кварцовій оболонці. Запис температури робили на потенціометрі КСП–4.

Перемішування розплаву здійснювали алундовим стрижнем в процесі плавки не менше трьох разів: після плавлення та 5–15 хвилинної витримки при температурі на 50–250 °С вище лінії ліквідусу і безпосередньо перед розливанням.

Потім розплав Fe–В виливали у мідну клиновидну ливарну форму, чим досягали різні швидкості охолодження при кристалізації (від 10 до 10⁴ °С/с). Швидкість охолодження при кристалізації фіксували за допомогою платино–платинородієвої термопари, яку опускали в розплав в захисній кварцовій оболонці та за формою клину. Після затвердіння виливки мали форму клинів. Швидкість охолодження визначали за допомогою термопари та за формою клинів.

Таблиця 2.6 – Хімічний склад травника і час травлення

№	Хімічний травник, мл	Час травлення, с
1	5г CuCl ₂ + 40 мл HCl + 30 мл H ₂ O + 25 мл C ₂ H ₅ OH	20
2	10 мл CuCl ₂	5–15
3	30 мл крижаної оцтової кислоти з домішкою 20 г бензойної кислоти + 15 мл пропанового кислоти + 6 мл молочної кислоти + 1 мл H ₃ PO ₄ + 0,25 мл HCl	60
4	Азотна кислота, мл 3–5. Етиловий спирт, мл 100	60

Металографічні шліфи виготовляли за стандартними методиками з застосуванням алмазних паст. Мікроструктуру сплавів на основі заліза, мікролегованих бором, виявляли за допомогою хімічного травлення в реактиві (табл. 2.6). Склад виплавлених зразків контролювали хімічним, спектральним і металографічним аналізами.

Точність при визначенні змісту елементів становила $\pm (0,05-0,1)$ %. Для виявлення особливостей мікроструктури використовували 4 % розчин азотної кислоти у спирті. Кількісні металографічні дослідження проводили на структурному аналізаторі «Epiquant». Точність лінійних розмірів об'єктів становила ± 2 %, а об'ємного змісту фаз ± 3 %.

2.3.2. Сплави системи Al–Cu

Дослідження модельних сплавів системи Al–Cu проводили на зразках з вмістом 60,0–73,0 % мас. алюмінію (табл. 2.7). Для попередження ліквідації сплави виготовляли із заздалегідь ретельно перемішаних і спресованих порошків матеріалів шихти. Виплавку зразків проводили в печі Таммана з графітовим нагрівачем в алундових тиглях.

Таблиця 2.7 – Склад шихти сплавів системи Al–Cu

Склад шихти	
Алюміній, % мас.	Мідь, % мас.
71,0	Решта
69,0	Решта
67,0	Решта
65,0	Решта
63,0	Решта

Після плавлення та 5–15 хвилинної витримки при температурі на 50–250 °C вище лінії ліквідусу і безпосередньо перед розливанням.

Потім розплав виливали у мідну клиновидну ливарну форму. Швидкість охолодження при кристалізації складала від 10 до 10^4 °C/с. Після затвердіння виливки мали форму клинів. Склад виплавлених зразків контролювали хімічним, спектральним і металографічним аналізами (табл. 2.7).

Точність при визначенні змісту елементів становила $\pm (0,05-0,1)$ %. Структуру сплаву Al–Al₂Cu виявляли реактивом, рекомендованим Беккертом та Келлером [155] – 1,0 мл. HF; 26 мл. HNO₃; 1,6мл. HCl.

2.3.3. Сплави системи Pb–Sb

У якості вихідних матеріалів для сплавів системи Pb–Sb використовували свинець чистотою більше 99,9 %. Сурма мала чистоту більше 99,9 %. Склади шихти приведені у табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Склад шихти сплавів системи Pb–Sb

Склад шихти	
Сурма, % мас.	Свинець, % мас.
10,0	90,0
11,2	88,8
12,0	88,0
13,0	87,0
15,0	85,0

Після виплавки зразків виготовляли мікрошліфи. Розчини для травлення поверхні зразків наведено в табл. 2.9.

Таблиця 2.9 – Хімічний склад і час травлення

№	Хімічний травник, мл	Час травлення, с
1	10 мл H ₂ O ₂ + 30 мл крижаної оцтової кислоти 5 г	20
2	30 мл H ₂ O ₂ + 10 мл крижаної оцтової кислоти. Зразки травили у розчині 1 10–15с, а потім промивали та за допомогою розчину 2 змивали чорний осад.	15
3	10 г FeCl ₃ + 30 мл HCl + 100 мл H ₂ O. Зразки травили декілька секунд, а потім промивали водою	60
4	Спиртовий розчин HCl (соляна кислота розбавлена спиртом). Зразки травили декілька секунд, а потім протирали спиртом.	60

Точність виміру температури здійснювали за допомогою градуювання термопари, шляхом визначення реперних точок плавлення свинцю та олова. Зразки сплавів системи Pb–Sb виплавляли в електропечі Таммана при температурах 300–600 °С в графітових тиглях. Спочатку плавили свинець, а потім добавляли у нього подрібнену сурму. Потім розплав виливали у мідну клиновидну

ливарну форму. Для фіксації температури до печі під'єднали хромель–алюмелеву термопару (товщина дроту – 0,5 мм) та потенціометр КСП–4.

2.4. Сплави системи Fe–B–C

Дослідження здійснювали на зразках із вмістом бору 0,005–7,0 % мас. та вуглецю 0,4–5,5 % мас., інше – залізо. Для отримання сплавів систем Fe–B–C використовували такі складові: залізо карбонільне (з вмістом заліза 99,95 % мас.), аморфний бор (з вмістом бору 97,5,0 % мас.), графіт (з вмістом вуглецю 99,96 % мас.).

Виплавку зразків здійснювали в печі Таммана в алундових тиглях в атмосфері аргону. Швидкість охолодження сплавів становила 20 С/хв. Для визначення особливостей фазових перетворень сплавів систем Fe–B–C провели диференційний термічний аналіз 52 зразків на дериватографі (розділ 6, табл. 6.2).

2.5. Методика досліджень фізичних властивостей сплавів

Мікротвердість різних фазових складових визначали на мікротвердомірі ПМТ–3 (ДСТ 9460–76). За отриманими результатами визначали мікротвердість (H_{μ}):

$$H = \frac{1854 \cdot P}{d^2}, \quad (2.1)$$

де P – навантаження, кг; d – довжина діагоналі відбитку, мкм; D – розмір ділянки крихкого руйнування, мкм.

Мікрокрихкість (γ) з використанням формул [156]:

$$\gamma = \frac{D^2 - d^2}{d^2}. \quad (2.2)$$

Точність вимірювань d дорівнювала $\pm (3-4)$ %. За результатами вимірів обчислювали середні значення і знаходили величину довірчого інтервалу при довірчій імовірності 0,95. Загальну мікротвердість багатофазних сплавів визначали, виходячи з характеру варіаційного ряду результатів вимірювань і властивості адитивності гетерогенного сплаву.

Як еталон при настроюванні ПМТ–3 використовували кристал повареної солі.

2.6. Корозійна стійкість у кислих та нейтральних середовищах

Дослідження поведінки сплавів у корозійних середовищах здійснювали гравіметричним методом. Корозійні випробування проводили в розчині 1 н NaOH, 1 н H₂SO₄ та 1 н HNO₃. Розчини готували з концентрованих кислот. При проведенні досліджень гравіметричним методом коефіцієнт відносної корозійної стійкості сплавів визначали як різницю маси зразків (Δm) на одиницю площі (S). Експеримент проводили при кімнатній температурі (295±5) °С протягом 1 та 3 годин. Зразки зачищали наждачним папером, промивали бідистилятором, знежирювали етиловим спиртом і зважували на аналітичних терезах з точністю до 0,1 мг. Фазовий склад та вміст елементів в зразках та фазах визначали методом пошарового рентгеноструктурного та спектрального аналізів за стандартами (ДСТУ 2841–94) та за методикою [167]. За результатами вимірів обчислювали середні значення і знаходили величину довірчого інтервалу при довірчій імовірності 0,95.

2.7. Дифрактометричний фазовий аналіз

Визначення фазових складових виконували методом рентгеноструктурного аналізу шляхом зйомки дифрактограм на установці ДРОН–3 в монохроматизованому Cu–K_α та Fe–K_α випромінюванні ($\lambda=1,7902 \text{ \AA}$) з використанням марганцевого і нікелевого фільтрів при напрузі $U = 28 \text{ кВ}$ і анодному струмі $I = 32 \text{ А}$. Результати фіксували на діаграмній стрічці потенціометра. Відомо [167], що будова кристалічної решітки визначає дискретний набір міжплощинних відстаней i , відповідно, брегівських кутів θ при дифракції рентгенівського випромінювання. Використовуючи рівняння Вульфа – Брегга, величину міжплощинної відстані, яка відповідає даному дифракційному рефлексу, можна визначити за виразом:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2.3)$$

де λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання. Відносну похибку визначення міжплощинних відстаней в кристалічних фазах знаходили із співвідношення [167]: $\frac{\Delta d}{d} = \Delta\theta \operatorname{ctg}\theta$. Абсолютна похибка при вимірюванні d_{hkl} : для кутів дифракції $2\theta < 120^\circ$ складала $\pm 0,001$ нм; для кутів $2\theta > 120^\circ$ – не перевищує $\pm 0,0001$ нм.

Ідентифікацію сполук (фаз) проводили шляхом порівняння міжплощинних відстаней (d , Å) і відносної інтенсивності ($I_{\text{отн}}/I_0$) експериментальної кривої з даними електронної картотеки PCPDFWIN та електронних баз даних типу ASTM (American Society for Testing and Materials). Рентгеноструктурний аналіз проводили з максимальною роздільною здатністю: крок за кутом – 0,01 град, – і великими витримками за часом. Замість еталона використовували сплав спектрально чистого заліза.

Параметр решітки розраховували в такий спосіб: на кривих розподілу інтенсивності інтерференційних ліній (220) знаходили кут між напрямком первинного пучка і лічильником, який становив 128° і 130° . Потім знаходили центр ваги площі, обмеженої кривою розподілу інтенсивності і фоном. Параметр решітки a визначали за відображенням (220) в ангстремах за формулою:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} . \quad (2.4)$$

Розміри кристалітів (L) визначали двома способами: за формулою Сеякова – Шеррера за відображеннями (110) і (220):

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(2\theta/2)} , \quad (2.5)$$

де K – коефіцієнт форми (0,94), λ – довжина хвилі випромінювання (1,7902 Å), β – напівширина дифракційного піку; методом апроксимації, з припущенням, що розширення лінії відбувається як за рахунок розмірів кристалітів, так і за рахунок мікровикривлень (M) кристалічної решітки (мікронапруги) [167].

Густина дислокацій визначали за формулою:

$$D = \beta^2 \cdot k, \quad (2.6)$$

де k – коефіцієнт, що залежить від пружних властивостей речовини, характеристик дислокацій (вектор Бюргерса).

Для металів з кубічною решіткою коефіцієнт K дорівнює $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. При вимірюванні параметрів кристалічних решітки фаз зйомку вели з кроком $\Delta 2\Theta = 0,02^\circ$. Положення центра ваги дифракційних максимумів розраховували за допомогою таблиць Microsoft Excel. Систематичні помилки враховували за рахунок зйомки дифрактограми з еталона (спектрально чисте залізо). Розрахунок похибок вимірювання виконували за формулами, наведеними в роботі [167].

2.8. Мікрорентгеноспектральний аналіз

Дослідження методом рентгеноспектрального аналізу виконували на електронному скануючому мікроскопі JSM-6490LV. Дослідження проводили для з'ясування наступних питань:

- визначення вмісту елементів в кожному зразку;
- визначення вмісту елементів в фазах;
- поділу фазових складових з малим диференціюванням складових;
- вивчення мікроструктури фаз, які були знайдені в зразках при рентгеноструктурному аналізі, але не виявлені за допомогою світлового мікроскопа.

Зразки заливали в одну обойму. Шліфи готували за звичайною технологією. Вміст елементів визначали на SDD при прискорювальних напругах 10–20 кВ, струмі 2 мА протягом 1 хв у випромінюванні Cu-K_α та Fe-K_α . При проведенні досліджень використовували збільшення фазових складових до 10000 раз. Об'ємну частину фаз та розмір частинок оцінювали за методикою, описаною в роботі [166].

2.9. Диференціальний термічний аналіз

Термічний метод аналізу є дуже зручним і високочутливим для вивчення фазових перетворень, що зумовлює широке застосування даного методу.

Основні його переваги полягають в простоті, відносній швидкості проведення нагріву та холодження дослідних зразків та гарній відтворюваності експериментальних результатів.

Температури фазових перетворень, що відбуваються в сплавах, визначали за допомогою диференціального термічного аналізу, який проводили в вакуумі при швидкості зміни температури 5–10 °С/хв (рис. 2.6). Для реєстрації температури використовували ізольовані керамічними трубками платино–платинородієві термопари товщиною 0,5 мм з діаметром спаю термоелектродів 1,1–1,2 мм. Блок зі зразком і еталоном занурювали в вертикальну трубчасту піч з вольфрамовим нагрівачем, розташовану у вакуумній камері установки 5С–65.

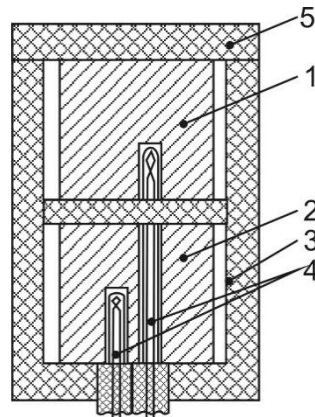


Рисунок 2.6 – Схема блоку зі зразком і еталоном для термічного аналізу:

- 1 – досліджуваний зразок сплаву; 2 – еталон; 3 – валуновий тигель;
4 – платино–платинородієва термопара; 5 – керамічна кришка

Криві нагрівання і охолодження записували на діаграмній стрічці приладу КСП–4. Схема блоку зі зразком показана на рис. 2.6.

Досліджуваний зразок (1) і еталон (2) поміщали в алуновий тигель (3), який мав отвір для термопар (4). Для визначення особливостей фазових перетворень сплавів провели диференційний термічний аналіз зразків на дериватографі. При визначенні температур фазових перетворень враховували поправку, отриману при вимірюванні температури плавлення чистої міді або нікелю. Точність температури дорівнює ± 4 °С.

2.10. Методика отримання поверхневих шарів

Дослідження проводили на зразках зі сталі 20 розміром 30×30 мм, які попередньо піддавали відпалу при температурі 850 °С протягом 5 годин, а потім деформували за умов квазістатичного навантаження на гідравлічній машині ПГ–100 зі швидкістю (10^{-3} с^{-1}) до значень відносної деформації 10, 25 і 40 %.

Хіміко-термічну обробку зразків після деформаційної та теплової дії здійснювали порошковим методом у контейнері з плавким затвором протягом шести годин при температурі 950 °С:

- бороцementeацію здійснювали в суміші, яка містила: активатор фторид натрію (3 % NaF), карбід бору – 2–4 %, деревновугільний карбюризатор, інше;
- цементeацію – у деревновугільному карбюризаторі (ГОСТ 2407–83).

Бороцementeацію зразків проводили в герметично закритих контейнерах з добре підігнаною кришкою контейнера та двошаровим затвором з послідовно розташованих шарів вогнетривкої глини й товченого скла.

Гартування зразків виконували при нагріві до температури 820 °С та подальшому охолодженні зі швидкістю 100 °С/с та відпуску при температурі 170–180 °С протягом однієї години. Твердість шарів після гартування визначалась на твердомірі ТК–2М.

Металографічні шліфи виготовляли за стандартними методиками з застосуванням алмазних паст. Для виявлення особливостей мікроструктури використовували 4 % розчин азотної кислоти у спирті.

Фазовий склад сплавів визначали методом мікрорентгеноспектрального аналізу на мікроскопі JSM – 6490, а також за допомогою оптичного мікроскопу «Неофот–21». Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН–3 в монохроматизованому Fe–K α випромінюванні. Фазовий склад та вмісти бору і вуглецю в поверхневих шарах зразків визначали методом пошарового рентгеноструктурного та спектрального аналізів за стандартами (ДСТУ 2841–94) та за методикою [167]. За результатами вимірювань

обчислювали середні значення і знаходили величину довірчого інтервалу при довірчій імовірності 0,95.

2.11. Дослідження на знос сплавів

Знос сплавів визначали на установці для випробовування валкових і штампових матеріалів із зусиллями притиску колодки 200 кГ і швидкістю обертання 140–150 об/хв. Випробування на абразивний знос полягають в оцінці зменшення маси зразку при стиранні шліфувальною шкуркою на 90 м шляху. Експеримент проводився при температурі повітря 20 ± 5 °С та відносній вологості $65 \pm 5\%$. Точність визначення втрати маси на вагах ВЛА – 200М складала 0,0002 г.

Крім того, абразивний знос визначали з застосуванням установки «Метаполан» за методикою, наведеною у роботі [168], при тиску $2 \cdot 10^4$ Па та кутовій швидкості обертання $1,5 \text{ хв}^{-1}$, на абразивній шкурці ТУ 2–036/ЗУ2/51С 25П, час циклу випробувань складав 30 хв.

Відносну зносостійкість визначали за формулою $\varepsilon = \Delta m_{st} / \Delta m_{sp}$, де Δm_{st} , Δm_{sp} – втрати маси еталонного та випробувального зразків. Як еталон використовували зразки сталі марки 20.

2.12. Висновки до розділу 2

Таким чином, в роботі були використані добре апробовані сучасні методи дослідження, зокрема, мікрорентгеноспектральної, світлової та електронної мікроскопії, механічних випробувань із застосуванням сертифікованого дослідницького обладнання.

2.13. Список використаних джерел у розділі 2

У розділі 2 використані джерела [155–156, 165–168]. Їх найменування представлені у загальному списку використаних джерел

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНИЙ СТАН, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІНАРНИХ СПЛАВІВ ЕВТЕКТИЧНОГО ТИПУ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНА СТІЙКІСТЬ РОЗПЛАВІВ

3.1. Вплив термодинамічних факторів на структуроутворення та механічні властивості модельних бінарних сплавів

Наразі відомо, що збільшення швидкості зміни зовнішніх факторів (тиску, температури та ін.) призводить до структурних змін в системі.

Одним із прикладів таких процесів є високошвидкісне відведення тепла (гартування з рідкого стану, лазерна обробка та ін.), що призводить до нових ефектів у фазовому складі сплавів та фазових перетвореннях. Як наслідок, в цих випадках при відхиленнях від стану рівноваги виникають метастабільні фази, які є нестійкими в рівноважному стані, але можуть існувати тривалий час. Крім цього відомо, що при температурах, які перевищують температуру кристалізації в розплавах металів та сплавів, спостерігаються термодинамічно стійкі мікрокомплекси (зародки первинних фаз) [20–25].

При дослідженні структурного стану розплавів металевих бінарних сплавів часто використовуються методи, які пов'язані зі структурно-чутливими властивостями (в'язкість, щільність, магнітна сприйнятливність) [20–25, 76–77, 188–198]. При температурній залежності фізичних властивостей структурні перетворення, що відбуваються в розплаві, проявляються у вигляді особливостей (зламів, перегинів, стрибків) [70–81, 98, 169–171], які пояснюються наявністю мікрокомплексів в розплавах.

Наразі вся доступна інформація щодо температурної залежності параметрів структури стабільних мікрокомплексів в сплавах та сталях недостатня для того, щоб встановити узагальнюючі закономірності.

Таким чином, явища, що спостерігається при нагріві металів та сплавів вище температури ліквідусу, притаманні для систем, які знаходяться в критичному стані [170]. Для таких систем характерна наявність критичної

температури, за якої значно зменшується кількість стабільних мікрокомплексів. В даній роботі було проведено дослідження впливу термодинамічних факторів (термодинамічних потенціалів розплавів, температури нагріву вище лінії ліквідусу, швидкості охолодження, залежності розчинності елементів від температури) на утворення первинних фаз при затвердінні, дисперсність структурних складових, фізико-хімічні та триботехнічні властивості модельних бінарних сплавів – Fe–B, Al–Cu, Pb–Sb.

3.1.1. Розрахунок термодинамічної стійкості розплаву системи Fe–B

В даній роботі було виконано теоретичний розрахунок лінії термодинамічної стійкості модельних бінарних сплавів Fe–B, Al–Cu, Pb–Sb для отримання загальних закономірностей – яким чином на лінію термодинамічної стійкості (спінодаль) впливають: хімічний склад, енергія зв'язку між атомами, конфігураційна енергія.

Одним із важливих факторів, що впливає на формування структури сплавів, є визначення стійкості розплаву, тобто температури, за якої відбудеться значне зменшення кількості стабільних мікрокристалічних утворень.

Використаний в даній роботі підхід для визначення термодинамічної стабільності розплавів базується на об'єднанні теорії Гіббса [197], загального підходу для надання опису фазових переходів багатокомпонентних систем (Robert B. Griffiths) [195] та, додатково, конфігураційної енергії (врахування флуктуацій), які додають внесок в енергію Гіббса при високих температурах. Врахування флуктуацій у виразі для енергії Гіббса фаз, було апробовано при отриманні термодинамічних потенціалів боридів та визначенні їх температури утворення боридів (W_2B , Mn_2B , Fe_2B , Co_2B , Ni_2B , Mo_2B та Cr_2B), моноборидів (FeB, WB, MnB, CoB, NiB, MoB, CrB) (результати досліджень термодинамічних функцій фаз наведені в роботах [3–4, 45, 47] зі списку публікацій здобувача). Одним із методів перевірки на адекватність запропонованої в роботі термодинамічної моделі було визначення температури утворення боридів та моноборидів. Результати розрахунків дуже добре узгоджуються з результатами

інших авторів, що дало змогу використати даний термодинамічний підхід для отримання рівняння енергії Гіббса розплаву та врахувати процеси, притаманні для рідини.

Енергія Гіббса фази, як відомо, є функція незалежних змінних $G = G(p, T, x)_i$, де p – тиск, T – температура, x_i – масовий вміст елементів у сполуці, $i=1, 2$ ($x_1=x_{\text{Fe}}$, $x_2=x_{\text{B}}$). За умов, що відсутня зовнішня сила та тиск не змінюється ($p = \text{const}$), повний диференціал енергії Гіббса має вид [180, 194–197]: $dG = dU - d(TS) + d(pV) = -SdT + \sum_{i=1,2} \mu_i dx_i$ де U – внутрішня енергія.

Відповідно, ентропія системи дорівнює $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{x_1, x_2}$, а хімічний потенціал $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_T$. Для визначення стійкості фази знайдемо варіацію енергії Гіббса:

$$\delta G = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\delta T \frac{\partial}{\partial T} + \delta x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \delta x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \right]^n G. \quad (3.1)$$

Для визначення лінії термодинамічної стійкості розплавів використали загальну умову стійкості фази за Гіббсом, яка полягає в тому, що довільні варіації внутрішньої енергії та зовнішніх параметрів системи не повинні викликати в системі як зворотні, так і незворотні процеси (щоб система не вийшла з рівноваги), тому вони повинні бути такими, що:

$$\delta U - T\delta S + p\delta V - \sum_{i=1,2} \mu_i \delta x_i > 0, \quad (3.2)$$

з врахуванням співвідношення між внутрішньою енергією та вільною енергією Гіббса $U = G + TS - pV$, та того факту, що $\delta S = -\delta\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{x_i} = -\left(\frac{\partial \delta G}{\partial T}\right)_{x_1, x_2}$, а $p = \text{const}$.

Варіацію енергії Гіббса розвинемо в ряд за малими δT , δx_1 та δx_2 .

Таким чином, ми отримаємо детермінант стійкості (3.3).

Для того, щоб система знаходилась в стані стійкої рівноваги, потрібно, щоб D (3.3), коефіцієнти головної діагоналі та всі головні мінори були позитивні.

Випадок, коли $D=0$, був вперше зазначений Гіббсом як критичний стан речовини [197]. При закритичних переходах детермінант і коефіцієнти стійкості проходять через скінченні мінімуми, які відповідають розвитку флуктуацій.

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{x_1, x_2} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{x_1, x_2} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{x_1, x_2} \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{x_1, x_2} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T, x_2} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{T, x_2} \\ \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{x_1, x_2} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{T, x_1} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T, x_1} \end{vmatrix}. \quad (3.3)$$

Геометричним місцем цих мінімумів є лінія зниженої термодинамічної стійкості. Граничним випадком закритичних переходів, коли флуктуації в системі досягають максимальних значень, детермінант стійкості і коефіцієнти стійкості проходять через мінімуми, які дорівнюють нулю, є критичний стан. Отже, необхідно дослідити умову $dD=0$.

При розрахунку енергії Гіббса розплаву для високотемпературної області враховували внесок першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву у вигляді нескінченного ряду за степенями $1/T$ [183, 195].

Енергія взаємодії між елементами L_{12} залежить від температури. Температурну залежність енергії взаємодії між елементами представимо як $L_{12} = a + bT + cT \ln T$, де a , b , c – емпіричні параметри. Дані для чистих компонент G_1^0 , G_2^0 використали з робіт [198–199], а дані енергії взаємодії між компонентами в фазі (емпіричні параметри a , b , c) – з робіт [200–203]. В роботі було використано наступну залежність енергії взаємодії: $L_{12} = -10838,83 + 291,302T - 46T \ln T$. Таким чином, отримано таку залежність енергії Гіббса розплаву від температури:

$$G_m = x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1 x_2 L_{12} - \frac{L_{12}^2 x_1^2 x_2^2}{2ZTR}. \quad (3.4)$$

Детермінант (3.3) з урахуванням (3.4) має вигляд:

$$\begin{aligned}
D = & \left[-\frac{cx_1x_2}{T} + \frac{x_1^2x_2^2(b+c+c\ln T)^2}{RTZ} - \frac{x_1^2x_2^2(a+bT+cT\ln T)(2b+c+2c\ln T)}{RT^2Z} + \right. \\
& + \left. \frac{x_1^2x_2^2(a+bT+cT\ln T)^2}{RT^3Z} \right] \left[\left(\frac{RT}{x_1} - \frac{x_2^2(a+bT+cT\ln T)^2}{RTZ} \right) \times \right. \\
& \times \left. \left(\frac{RT}{x_2} - \frac{x_1^2(a+bT+cT\ln T)^2}{RTZ} \right) - \left(a+bT+cT\ln T - \frac{2x_1x_2(a+bT+cT\ln T)^2}{RTZ} \right)^2 \right] - \\
& - \left[R(\ln x_1 + 1) + x_2(b+c+c\ln T) + \frac{x_1x_2^2(a+bT+cT\ln T)^2}{RT^2Z} - \right. \\
& - \left. \frac{2x_1x_2^2(a+bT+cT\ln T)(b+c+c\ln T)}{RTZ} \right]^2 \left(\frac{RT}{x_2} - \frac{x_1^2(a+bT+cT\ln T)^2}{RTZ} \right) - \\
& - \left[R(\ln x_2 + 1) + x_1(b+c+c\ln T) + \frac{x_1^2x_2(a+bT+cT\ln T)^2}{RT^2Z} - \right. \\
& - \left. \frac{2x_1^2x_2(a+bT+cT\ln T)(b+c+c\ln T)}{RTZ} \right]^2 \left(\frac{RT}{x_1} - \frac{x_2^2(a+bT+cT\ln T)^2}{RTZ} \right) + \\
& + 2 \left[a+bT+cT\ln T - \frac{2x_1x_2(a+bT+cT\ln T)^2}{RTZ} \right] \times \\
& \times \left[R(\ln x_1 + 1) + x_2(b+c+c\ln T) + \frac{x_1x_2^2(a+bT+cT\ln T)^2}{RT^2Z} - \right. \\
& - \left. \frac{2x_1x_2^2(a+bT+cT\ln T)(b+c+c\ln T)}{RTZ} \right] \left[R(\ln x_2 + 1) + x_1(b+c+c\ln T) + \right. \\
& + \left. \frac{x_1^2x_2(a+bT+cT\ln T)^2}{RT^2Z} - \frac{2x_1^2x_2(a+bT+cT\ln T)(b+c+c\ln T)}{RTZ} \right].
\end{aligned}$$

Для визначення стійкості повинна виконуватись умова $dD = 0$.

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{x_1x_2} dT + \left(\frac{\partial D}{\partial x_1} \right)_{Tx_2} dx_1 + \left(\frac{\partial D}{\partial x_2} \right)_{Tx_1} dx_2 = 0.$$

Умова виконується, коли

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{x_1x_2} = 0, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial x_1} \right)_{Tx_2} = 0, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial x_2} \right)_{Tx_1} = 0. \quad (3.5)$$

Отримана система рівнянь (3.5) була розв'язана чисельно з застосуванням математичного пакету Maple.

На рис. 3.1 представлено фрагмент діаграми стану системи Fe–В з вмістом бору в інтервалі 0–24 % ат. [114–116]. За результатами проведених в даній роботі розрахунків, для концентраційного інтервалу бору 0–24 % ат. отримано лінію термодинамічної стійкості розплаву Fe–В. Отримана залежність показує, що розплав Fe–В не міститиме термодинамічно стійкі мікрокомплекси, якщо виконати нагрів: для доєвтектичних (з вмістом бору 0–16 % ат.) та заєвтектичних (17,2–24 % ат.) сплавів на 100–150 °С, а для сплавів евтектичного та близького доєвтектичного складу (з вмістом бору 17 % ат.) – більш ніж на 150 °С (рис. 3.1).

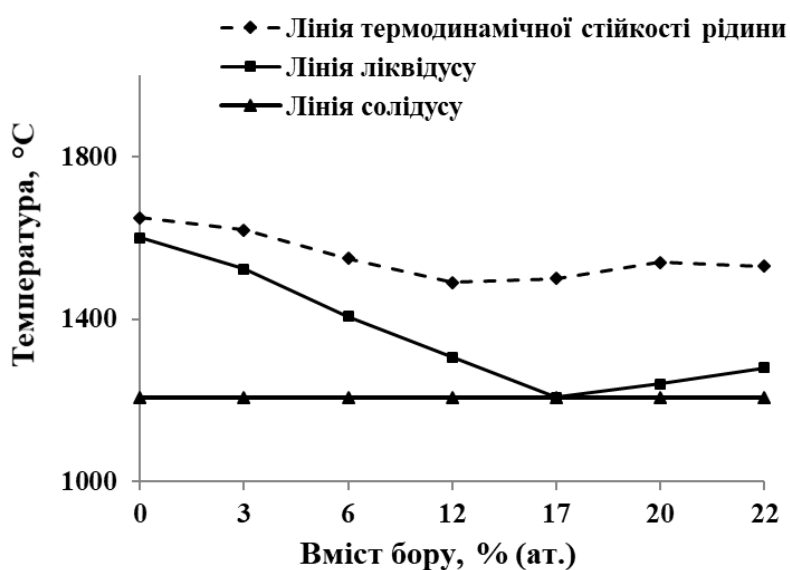


Рисунок 3.1 – Лінія термодинамічної стійкості на діаграмі стану системи Fe–В

Отримані в даній роботі результати узгоджуються з експериментальними результатами інших авторів з дослідження залежності в'язкості розплавів Fe–В від температури та вмісту бору в сплаві [182]: для сплавів з вмістом бору 15–22 % ат. температура гістерезису між політермами нагріву та охолодження збільшилась до 1427 °С. Зі збільшенням вмісту бору в сплаві температура, за якої в'язкість розплаву збільшується, зростає: так, при вмісті 23 % ат. температура становить 1547 °С. Автори пояснюють гістерезис на кривих в'язкості незворотними змінами розплаву при нагріві вище певних температур – наявністю стійких мікрокомплексів в розплаві [192, 133].

Отже, теоретично отримано лінію термодинамічної стійкості розплавів, а саме, лінію концентраційної аномалії для сплавів системи Fe–B. Таким чином, для зменшення кількості термодинамічно стабільних мікрокомплексів в розплаві треба виконати нагрів до 200 °C.

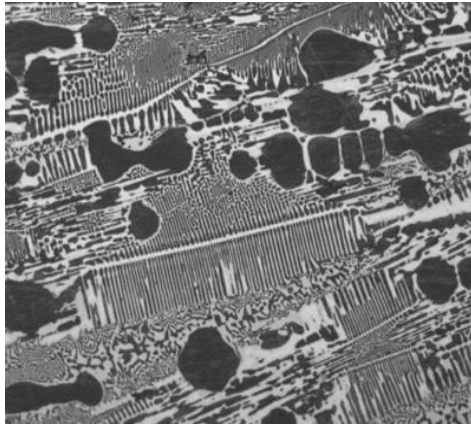
3.1.2. Вплив температури нагріву до 200 °C розплаву модельної системи Fe–B та швидкості охолодження ($10\text{--}10^4$ °C/c) на утворення первинних фаз при кристалізації, структурний стан, механічні та хімічні властивості

3.1.2.1. Розрахунок лінії ліквідусу та температури евтектичного перетворення для сплавів системи Fe–B

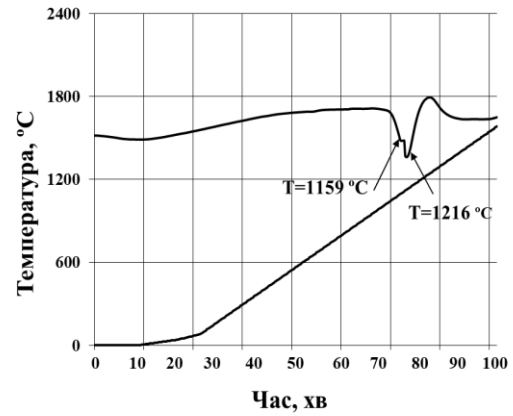
Результати теоретичного розрахунку, наведені в розділі 3.1.1 показали, що для отримання лінії термодинамічної стійкості розплаву треба виконати нагрів до 200 °C вище лінії ліквідусу. Перш ніж експериментально перевірити отримані теоретичні результати, яким чином нагрів до 200 °C вище лінії ліквідусу впливає на структуроутворення, було зроблене уточнення щодо температури евтектичного перетворення та вмісту бору при цьому перетворенні в сплавах системи Fe–B.

Сплави системи Fe–B досліджуються вже кілька десятиліть, але наразі відсутня єдина думка щодо фазового складу та температур фазових перетворень. Відомо, що в системі Fe–B відбувається утворення евтектики $\gamma\text{-Fe+Fe}_2\text{B}$, але різні автори наводять на діаграмі стану системи Fe–B різні температури цього перетворення. Наприклад, автори робіт [125, 127, 173–179] вказують, що евтектичне перетворення $\gamma\text{-Fe+Fe}_2\text{B}$ в системі Fe–B відбувається при температурі 1473 °C та вмісті бору 17,0 % ат., автори роботи [175] зазначають, що перетворення відбувається при температурі 1468 °C при вмісті бору 16,4 % ат. Іншу температуру – 1139 °C – вказують автори роботи в [127], в роботі [105] наводять температуру перетворення – 1177 °C, а в [176] – 1174 °C та вміст бору 17,0 % ат. В роботі [188] температура евтектичного перетворення взагалі склала 1148 °C. Автори роботи [128] на підставі експериментальних даних з визначення електрорушійної сили в сплавах системи Fe–

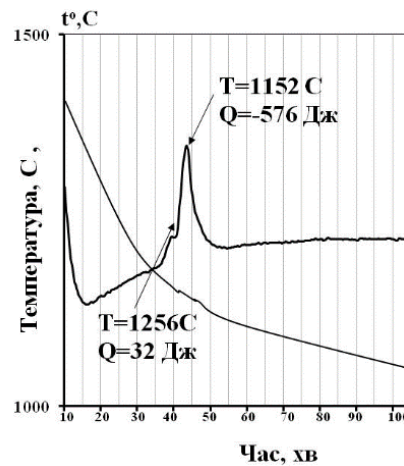
В наводять температуру евтектичного перетворення – 1159 °С, а в роботі [178] на основі експериментальних даних – 1177 °С. Таким чином, з наведених вище джерел, температура евтектичного перетворення може варіюватись від 1149 °С до 1200 °С.



а



б



в

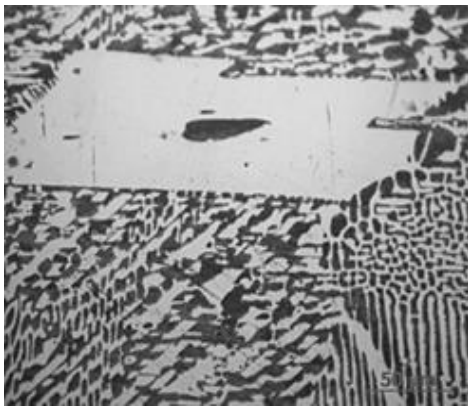
Рисунок 3.2 – Сплав з вмістом бору 13,4 % ат.: а) мікроструктура, $\times 500$, б) крива диференційного термічного аналізу (нагрів зі швидкістю 2 °С/с), в) зі швидкістю 2 °С/с

Як відомо, мікроструктура доевтектичних сплавів системи Fe–В містить дендрити твердого розчину бору в залізі та евтектику $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$ [105, 125, 127, 174–177].

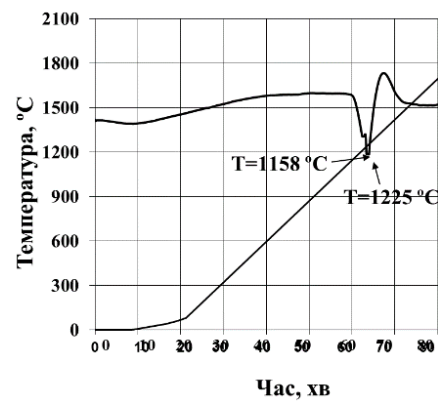
За результатами диференційного термічного аналізу для сплаву з вмістом бору 11,6 % ат. при нагріві зі швидкістю 2 °С/с утворення кристалів γ -заліза здійснюється при температурі 1256 °С, а евтектики – при 1156 °С; при вмісті

бору 13,4 % ат. утворення кристалів γ -заліза відбувається при температурі 1216 °С, евтектики – при 1159 °С (рис. 3.2, б). При охолодженні сплаву з температури 1500 °С спостерігали, що утворення первинних кристалів заліза відбувалось при температурі 1256 °С, а евтектики – 1154 °С (рис. 3.2, в).

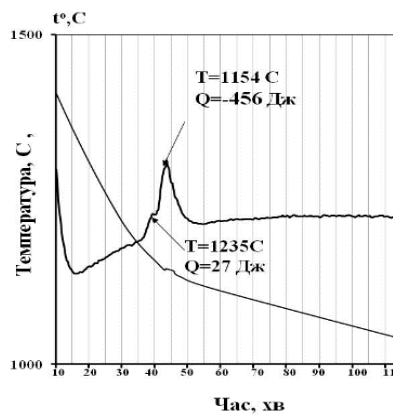
Для сплаву з вмістом 16,1 % ат. відповідні температури становили 1215 °С та 1153 °С. В заевтектичних сплавах системи Fe–В первинні бориди Fe_2B розташовані в евтектиці $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$ (рис. 3.3, а).



а



б



в

Рисунок 3.3 – Сплав з вмістом бору 18,0 % ат.: а) мікроструктура, $\times 500$, б) крива диференційного термічного аналізу (нагрів зі швидкістю 2 °С/с), в) зі швидкістю 2 °С/с

Результати диференційного термічного аналізу дозволили визначити температури фазових перетворень в залежності від вмісту бору в сплаві. В сплаві з вмістом бору 18,0 % ат. при охолодженні утворення первинних кристалів відбувається при температурі 1235 °С, а евтектики – при 1154 °С (рис. 3.3, б).

При нагріві даного сплаву утворення первинних кристалів здійснювалося при температурі 1235 °С, а евтектики – при 1158 °С. При вмісті бору 18,7 % ат. утворення первинних кристалів виникає при 1238 °С, а евтектики – при 1157 °С.

Результати експериментальних досліджень (диференційного термічного та мікроструктурного аналізів зразків з різним вмістом бору) дозволили зробити уточнення щодо температури евтектики сплавів системи Fe–В. Температура евтектичного перетворення за результатами диференційного термічного аналізу в досліджуваних сплавах склала 1177 °С. Слід зазначити, що температури фазових перетворень, отримані за результатами диференційного термічного аналізу, добре узгоджуються з результатами, наведеними авторами [136, 126].

Як відомо, для теоретичного отримання рівняння лінії ліквідусу необхідне виконання умови рівності хімічних потенціалів j -го компонента в рідкому та твердому станах $\mu_i = \mu_j$ [179–180].

Для знаходження лінії ліквідусу евтектичного перетворення було отримано рівняння вільної енергії для аустеніту та розплаву (ліва гілка діаграми стану Fe–В), бориду Fe₂В та розплаву (права гілка діаграми стану Fe–В), відповідно.

Отримані термодинамічні функції фаз дають змогу прогнозувати фізичні та хімічні властивості сплавів за змінних зовнішніх умов, таких як температура, тиск тощо. Для розрахунків термодинамічних функцій фаз сплавів дослідники використовують досить різні підходи: модель Хіллерта – Стеффансона, поліном Редліха – Кістера, програми – ThermoCalc, CALculation of PHase Diagrams (CALPHAD) та ін. Наразі всі відомі методи розрахунку термодинамічних функцій фаз не враховують флуктуаційні процеси та мають похибку при високих температурах.

3.1.2.2. Розрахунок вільної енергії бориду Fe₂В з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву

Для отримання вільної енергії бориду Fe₂В було застосовано квазіхімічний метод [181]. Як відомо, фаза Fe₂В містить 32,5 % ат. бору [183]. Розташування атомів бору в решітці бориду Fe₂В умовно можна розділити на дві підрешітки. Перша

підрешітка – розташування атомів бору, які мають вісім найближчих атомів заліза на відстані 2,17 Å. Другу підрешітку також умовно розділили на дві. В першій два атоми розташовані на відстані 2,12 Å, а в другій чотири атоми – на відстані 3,61 Å один від одного.

Вільну енергію бориду Fe_2B можна визначити за формулою:

$$F = E - kT \ln W ,$$

де E – внутрішня енергія фази Fe_2B , Дж, W – термодинамічна вірогідність розміщення атомів у вузлах кристалічної решітки бориду, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана, T – абсолютна температура, К.

Взаємодію атомів Fe–B та B–B можна врахувати наступним чином: енергії взаємодії пар атомів ν_{FeB} та ν_{BB} для першої підрешітки та для другої – ν_{BB} .

При розрахунку термодинамічних функцій фаз для високотемпературної області враховували внесок першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву у вигляді нескінченного ряду за ступенями $1/T$ [183–184].

Енергія взаємодії між елементами ν_{FeB} залежить від температури. Температурну залежність енергії взаємодії між елементами Fe–B та B–B представимо як $\nu_{\text{FeB}} = a + bT + cT \ln T$ та $\nu_{\text{BB}} = a_1 + b_1T + c_1T \ln T$, відповідно.

Використавши дані енергії взаємодії між компонентами в фазі з роботи [185–186], було отримано залежність вільної енергії бориду Fe_2B від температури:

$$F = -8N_{\text{Fe}}N_{\text{B}}\nu_{\text{FeB}} - 6N_{\text{B}}N_{\text{B}}\nu_{\text{BB}} - kT(N_{\text{Fe}}(\ln N_{\text{Fe}} - 1) - N_{\text{B}}(\ln N_{\text{B}} - 1)) - \frac{\nu_{\text{FeB}}^2 N_{\text{Fe}}^2 N_{\text{B}}^2}{2ZTR}, \quad (3.6)$$

де Z – координаційне число, яке для бориду становить $Z = 12$ [184], $N_{\text{Fe}} + N_{\text{B}} = 1$, N_{Fe} – частка атомів заліза, N_{B} – частка атомів бору, відповідно.

Позначимо в рівнянні вільної енергії (3.1) вміст заліза через N_{Fe} .

Тоді вміст бору в бориді: $1 - N_{\text{Fe}}$. Вільну енергію для бориду запишемо як:

$$\begin{aligned}
F = & -8N_{\text{Fe}}(1-N_{\text{Fe}})(a+bT+cT\ln T) - 6(1-N_{\text{Fe}})^2 \times \\
& \times (a_1 + b_1T + c_1T\ln T) - kT((N_{\text{Fe}}\ln(N_{\text{Fe}}-1) - \\
& - (1-N_{\text{Fe}})(\ln(1-N_{\text{Fe}})-1)) - \frac{(a+bT+cT\ln T)^2 N_{\text{Fe}}^2 (1-N_{\text{Fe}})^2}{2ZRT}
\end{aligned} \quad (3.7)$$

Хімічний потенціал заліза в фазі визначаємо за відомою формулою [156]:

$$\begin{aligned}
\mu = & -8N_{\text{Fe}}(1-N_{\text{Fe}})(a+bT+cT\ln T) + 8N_{\text{Fe}}(a+bT+cT\ln T) + \\
& + 12(1-N_{\text{Fe}})(a+bT+cT\ln T) + \\
& + RT\left(\ln(1-N_{\text{Fe}}) + \frac{N_{\text{Fe}}}{1-N_{\text{Fe}}} - \ln(1-N_{\text{Fe}}) - 1\right) - \frac{(a+bT+cT\ln T)^2 N_{\text{Fe}}(1-N_{\text{Fe}})^2}{ZRT} + \\
& + \frac{(a+bT+cT\ln T)^2 N_{\text{Fe}}^2 (1-N_{\text{Fe}})}{ZRT}
\end{aligned} \quad (3.8)$$

Таким чином, застосування квазіхімічного методу та врахування внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву дозволило отримати рівняння для хімічного потенціалу заліза (3.8).

3.1.2.3. Розрахунок вільної енергії γ -заліза з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву

За даними [177] розчинність бору в γ -залізі в бінарній системі Fe–В при температурі 1150 °С становила 0,0001 % мас., а в роботі [143] вказано, що при температурі 1150 °С розчинність бору склала 0,000045–0,00005 % мас., а при 910 °С – 0,000015 % мас., а згідно [109] при температурі 1174 °С – 0,15 % мас. Автори роботи [124] наводять дані, що в γ -залізі системи Fe–В при температурі 1183 °С та 1423 °С розчиняється 0,008 % ат. та 0,025 % ат. бору, відповідно. Таку різницю в значеннях розчинності бору в γ -залізі можна пояснити наявністю домішок у зразках [126]. Таким чином, наразі немає однозначних відомостей щодо розчинності бору в аустеніті. Кристалічна решітка ГЦК має октаедричні та тетраедричні пори. Координаційне число для ГЦК решітки становить 12. На елементарну комірку ГЦК решітки припадає 4 атоми.

В октаедричну пору можна вписати сферу радіусом $0,41 r$. Атом бору, який розташований в октаедричній порі має 6 сусідніх атомів заліза. Атоми заліза знаходяться на відстані $a/2$ від атому бору, де a – параметр решітки γ -заліза. У тетрагональній порі атом бору має 4 найближчих атоми заліза, які розташовані на відстані $a\sqrt{3}/4$. Тетрагональна пора в γ -залізі має радіус $0,22 r$, що замало для занурення атому бору.

Позначимо кількість атомів бору в октаедричній порі як N_B , а в тетраедричній – N'_B , а енергію зв'язку між цими атомами та залізом – v_B та v'_B , відповідно. Кількість тетрагональних пор в ГЦК решітці становить $2N$, а в октаедричній решітці – N . Вільна енергія фази визначається за формулою:

$$F = -6N_{Fe}N_B v_{FeB} - 4N_{Fe}N'_B v'_{FeB} - kT(2N(\ln 2N - 1) - N_B(\ln N_B - 1) - (N - N_B)(\ln(N - N_B) - 1) + N(\ln N - 1) - N'_B(\ln N'_B - 1) - (N - N'_B)(\ln(N - N'_B) - 1) - \frac{(a + bT + cT \ln T)^2 N_{Fe}^2 (1 - N_{Fe})^2}{ZRT} \quad (3.9)$$

Щоб розрахувати розчинність бору в γ -залізі, потрібно знайти розв'язок системи рівнянь з урахуванням вільної енергії γ -заліза (3.4):

$$\frac{\partial F}{\partial N_B} = 0 \text{ та } \frac{\partial F}{\partial N'_B} = 0. \quad (3.10)$$

Отримана система рівнянь (3.5) трансцендентна. Зазвичай розв'язок таких рівнянь можна отримати графічно або чисельно. Але в рамках даної задачі доцільно розглядати асимптотичний розв'язок рівнянь. Енергія взаємодії між елементами v_{FeB} залежить від температури. Температурну залежність енергії взаємодії між елементами представимо як $v_{FeB} = a + bT + cT \ln T$ та $v_{BB} = a_1 + b_1T + c_1T \ln T$, відповідно.

Хімічний потенціал заліза в аустеніті:

$$\mu = -6(1 - N_{Fe})(a + bT + cT \ln T) + 6N_{Fe}(a + bT + cT \ln T) - kT \left(\ln(1 - N_{Fe}) + \frac{N_{Fe}}{1 - N_{Fe}} - \ln(1 - N_{Fe}) + 1 \right) - \frac{(a + bT + cT \ln T)^2 N_{Fe} (1 - N_{Fe})^2}{ZRT}. \quad (3.11)$$

Таким чином, застосування квазіхімічного методу та врахування внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву дозволило отримати рівняння для хімічного потенціалу заліза (3.11).

3.1.2.4. Розрахунок вільної енергії розплаву з урахуванням першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву

В розплаві на елементарну комірку припадає, в середньому, 11 атомів [63]. Вільну енергію розплаву із застосуванням квазіхімічного методу визначимо як:

$$F = -11N_{\text{Fe}}(1 - N_{\text{Fe}})\nu_{\text{FeB}} - kT(N_{\text{Fe}}(\ln N_{\text{Fe}} - 1) - (1 - N_{\text{Fe}})(\ln(1 - N_{\text{Fe}}) - 1)) - \frac{(a + bT + cT \ln T)^2 N_{\text{Fe}}^2 (1 - N_{\text{Fe}})^2}{2ZRT} \quad (3.12)$$

Хімічний потенціал атомів заліза в розплаві:

$$\mu = -11(1 - N_{\text{Fe}})(a + bT + cT \ln T) + 11N_{\text{Fe}}(a + bT + cT \ln T) - kT \left(\ln(1 - N_{\text{Fe}}) + \frac{N_{\text{Fe}}}{1 - N_{\text{Fe}}} - \ln(1 - N_{\text{Fe}}) + 1 \right) - \frac{(a + bT + cT \ln T)^2 N_{\text{Fe}} (1 - N_{\text{Fe}})^2}{ZRT} + \quad (3.13)$$

3.1.2.5. Розрахунок лінії ліквідусу для системи Fe–B

Для отримання лінії ліквідусу для доєвтектичних та заєвтектичних сплавів були використані результати розв'язку рівнянь (3.8) та (3.11) та (3.13) в чисельному вигляді. Результати наведені на рис. 3.4.

Відповідно до отриманих результатів розрахунків температура евтектики становить 1179 °С при вмісті бору 16,8 % ат., що узгоджується з експериментальними результатами та результатами робіт авторів [97, 158–161] та дещо нижча порівняно з даними інших авторів [112, 161]. Розбіжність отриманих результатів з результатами авторів [126, 175] можна пояснити впливом легуючих елементів в шихті сплавів та переохолодженням фаз.

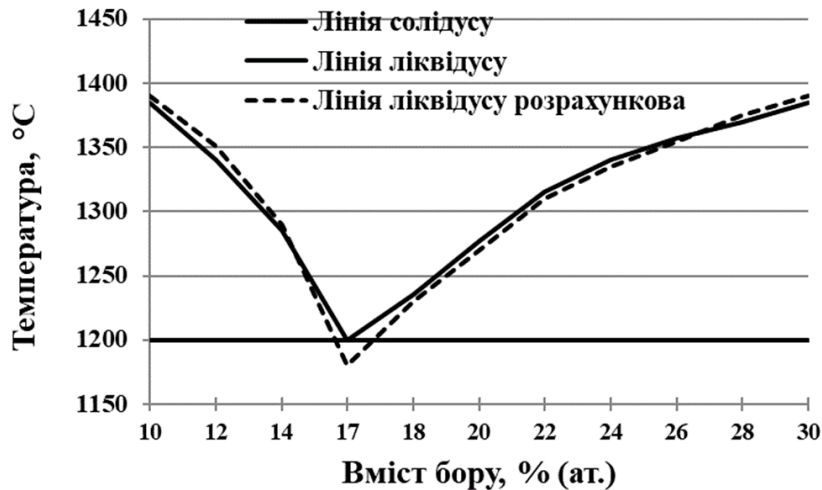


Рисунок. 3.4 – Діаграма стану системи Fe–В

Таким чином, використаний вдосконалений квазіхімічний метод, з урахуванням флуктуацій, дозволив зробити уточнення щодо температури утворення евтектики $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$. Вона становить $1179\text{ }^\circ\text{C}$ при вмісті бору $16,8\%$.

3.1.3. Вплив нагріву розплаву та швидкості охолодження на структуроутворення та фізико-хімічні властивості сплавів системи Fe–В

В даній роботі було виконано перевірку отриманих теоретичних результатів. Було здійснено експериментальні дослідження впливу нагріву вище лінії ліквідусу на $50, 100, 150$ та $200\text{ }^\circ\text{C}$ вище лінії ліквідусу та охолодження з різними швидкостями ($10^2\text{--}10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$) сплавів системи Fe–В на особливості формування структури, фізико-хімічні та триботехнічні властивості.

У доевтектичних сплавах структура представлена двома складовими – $\gamma\text{-Fe}$ та евтектика, а заевтектичними – Fe_2B та евтектика. Утворення бориду Fe_3B фіксували в результаті відпалу аморфних плівок [186–187]. Борид Fe_3B може існувати в інтервалі температур від $1150\text{ }^\circ\text{C}$ до $1250\text{ }^\circ\text{C}$ та в двох модифікаціях, Fe_3B (h) високо- та Fe_3B (o) низькотемпературній [189–190]. Два максимуми на кривих в'язкості сплавів Fe–В спостерігаються при температурі ліквідусу та концентрації бору 20 та $32\text{ ат. } \%$. При підвищенні температури нагріву до $T_L+500\text{ }^\circ\text{C}$ висота піку на кривих в'язкості зменшується в три рази. Утворення піків на кривих в'язкості пов'язують з утворенням мікрокомплексів

на основі заліза [131]. Слід зазначити, що більш сучасні методики досліджень по визначенню залежності в'язкості сплавів системи Fe–В від температури показали, що в процесі експерименту на поверхні розплаву може утворюватися плівка оксиду бору B_2O_3 . При її випаровуванні на кривих в'язкості з'являються додаткові аномалії, які були наведені в попередніх роботах [132].

За результатами досліджень сплавів системи Fe–В при вмісті бору 15 % ат. спостерігаються аномалії в'язкості до температури 1227 °С, а температура ліквідусу при даному вмісті бору становила 1202 °С [131]. Слід зазначити, що на відомих діаграмах станів бінарних сплавів неоднорідність в структурі розплаву не відображена.

Таким чином, результати досліджень з використанням структурно-чутливих методів не однозначні, і не дають змогу визначити температуру термодинамічної стійкості розплавів системи Fe–В.

Мікроструктура доевтектичних сплавів системи Fe–В з вмістом бору 2,0–3,6 % мас. після нагріву вище лінії ліквідусу на ~ 50 °С при швидкості охолодження $\sim 10^2$ °С/с мала наступні структурні складові – фазу α -Fe (об'ємна частка 30 % та розміри дендритів 20–25 мкм) та евтектику α -Fe+Fe₂B з пластинчастою будовою (рис. 3.5, а). Зі збільшенням швидкості охолодження до 10^3 °С/с відбувається зменшення об'ємної частки (до 25 %) та розмірів первинних дендритів (до 12–15 мкм) та зростання ступеня диференціювання евтектичних колоній, у порівнянні з литим станом без такого нагріву (рис. 3.5, б).

Цей факт вказує на зміщення точки евтектики вправо на діаграмі стану системи Fe–В. За швидкості охолодження 10^4 °С/с розміри дендритів фази α -Fe та їх об'ємна частка зменшуються до 3–5 мкм та 7–10 %, відповідно. Спостерігається утворення пластинчастої евтектики з тонким диференціюванням, що узгоджується з результатами, наведеними в роботі [178] (рис. 3.5, в).

Первинні дендрити α -Fe фази зі збільшенням швидкості охолодження до 10^4 °С/с мають гілки не тільки другого порядку, а інколи і третього порядку, але при цьому кут між гілками дендриту не змінювався та залишався рівним 90°.

Отримані результати свідчать про зміщення евтектичної точки вліво на діаграмі стану системи Fe–В.

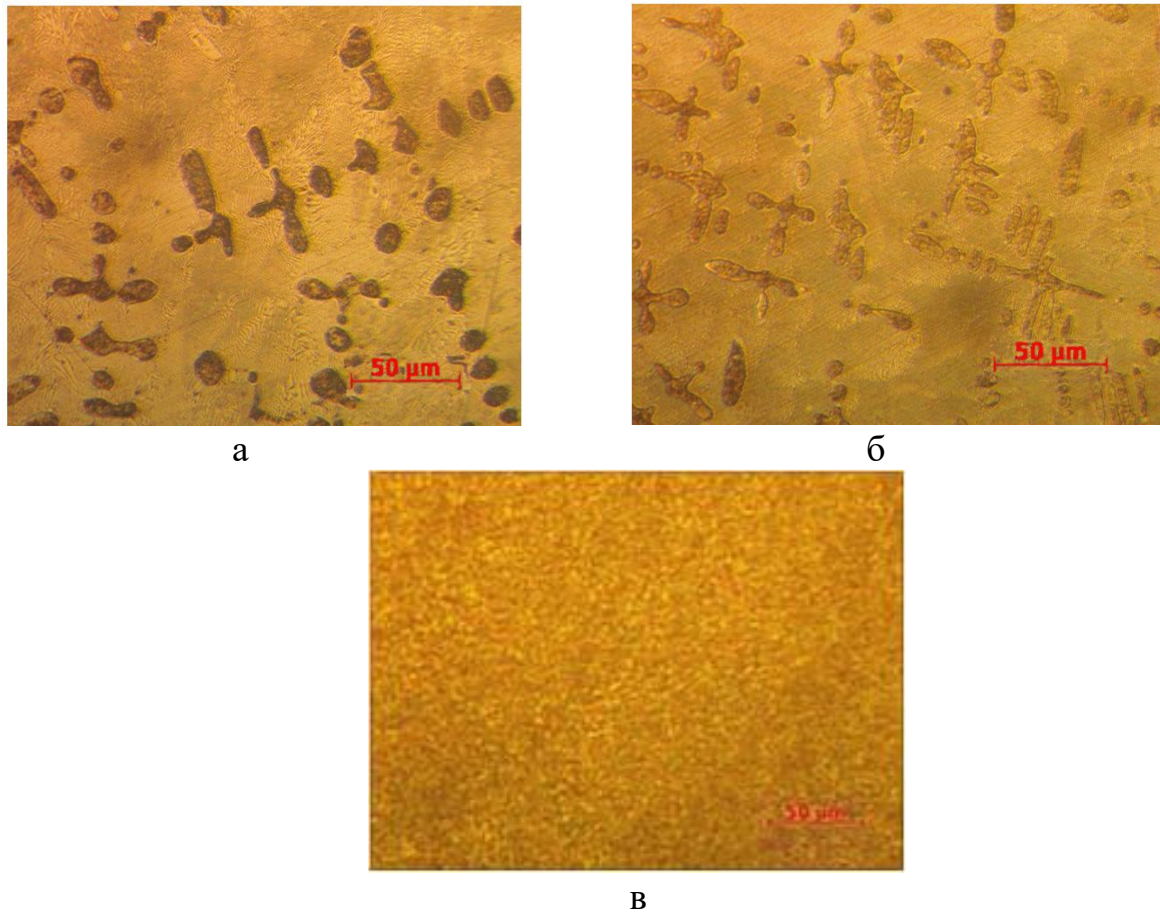


Рисунок 3.5 – Мікроструктура сплаву з вмістом бору 2,8 % мас. після нагріву на 50 °С вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкістю а) 10^2 °С/с, б) 10^3 °С/с, в) 10^4 °С/с, $\times 500$

За підвищення температури розплаву з вмістом бору 2,8 % мас. вище лінії ліквідусу до 100 °С (1397 °С) та подальшого охолодження зразків з різною швидкістю спостерігали структуру, аналогічну з наведеним вище: первинні кристали твердого розчину бору в залізі та евтектика (рис. 3.6, а).

При швидкості охолодження 10^2 °С/с спостерігається зменшення об'ємної частки та розмірів первинних кристалів заліза (об'ємна частка 23 % та розміри дендритів 12–18 мкм) у порівнянні з нагрівом зразків на 50 °С вище лінії ліквідусу. Крім цього, спостерігається утворення ще більш дисперсної евтектики у порівнянні зі зразками, що мали попередній додатковий нагрів на 50 °С вище лінії ліквідусу

(рис. 3.6, б). Швидкість охолодження 10^3 °C/c супроводжується подальшим пригніченням процесу утворення первинних кристалів заліза (об'ємна частка 15–18 % та розміри дендритів 11–15 мкм) в процесі кристалізації доєвтектичних сплавів (рис. 3.6, в)

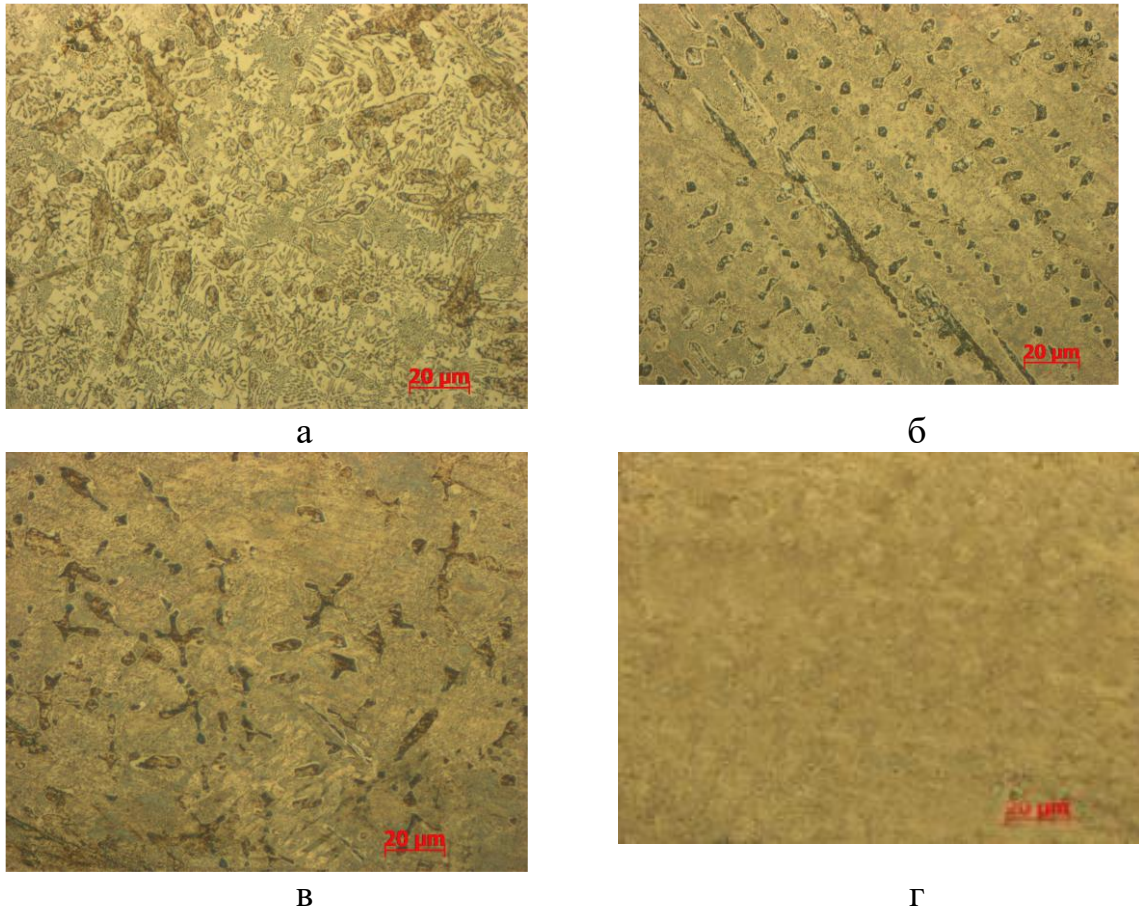
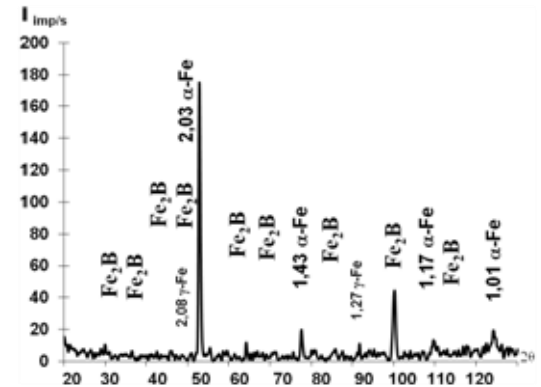
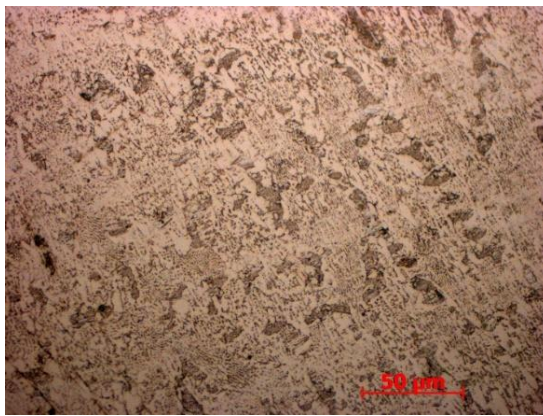


Рисунок 3.6 – Мікроструктура сплаву з вмістом бору 2,8 % мас. після нагріву на 100 °C вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкістю:

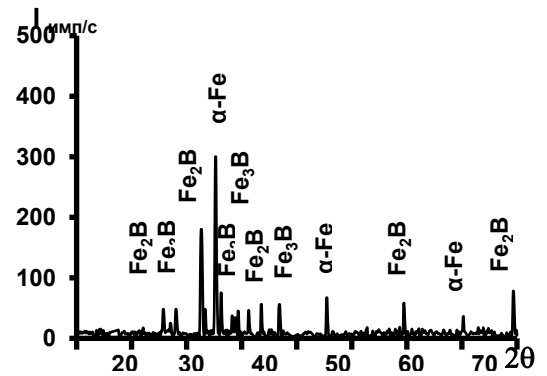
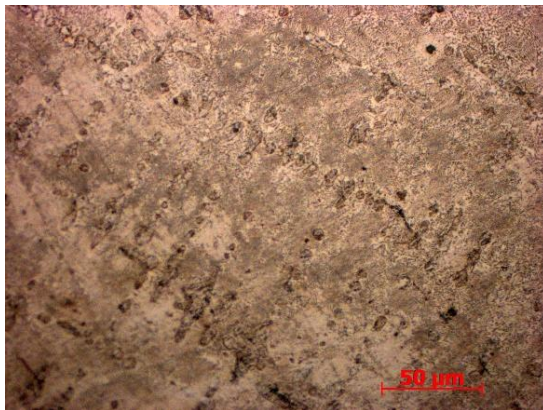
а) 10 C/c, б) 10^2 °C/c, в) 10^3 C/c, г) 10^4 °C/c, $\times 500$

Швидкість охолодження 10^4 °C/c сприяє утворенню більш однорідної евтектичної структури за морфологією та подальшому пригніченню утворення первинних кристалів заліза у порівнянні зі зразками, що мали попередній додатковий нагрів на 50 °C вище лінії ліквідусу (рис. 3.6, г). При нагріві сплаву з вмістом бору 2,8 % мас. вище лінії ліквідусу на ~ 150 °C (1453 °C) та подальшому розливі в мідну клиновидну форму для товстого кінця клину, де швидкість охолодження є порядку 10 °C/c, спостерігається структура сплаву, складовими

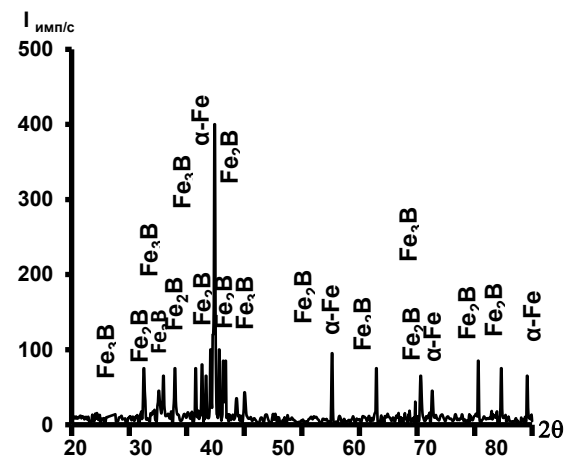
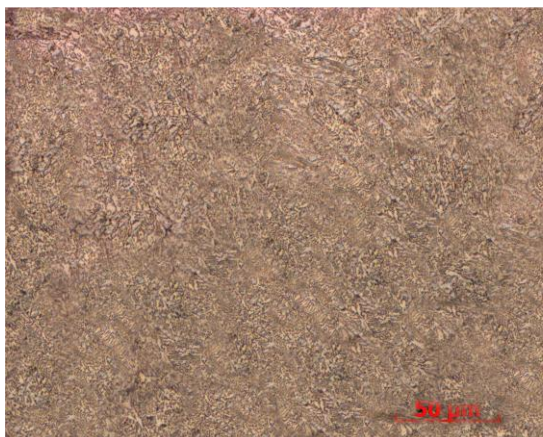
якої є фаза α -Fe та евтектика α - Fe+Fe₂B з частково пластинчастою будовою та з включеннями дрібнокристалічної евтектики (рис. 3.7, а).



а



б



в

Рис. 3.7 – Мікроструктура та дифрактограма сплаву з вмістом бору 2,8 % мас. після нагріву до температури 1453 °С та подальшого охолодження зі швидкістю: а) 10²°C/c; б) 10³°C/c; в) 10⁴°C/c, ×1000

При нагріві сплаву з вмістом бору 2,8 % мас. вище лінії ліквідусу на 150 °С та охолодженні зі швидкістю 10^2 °С/с, спостерігається утворення первинних кристалів твердого розчину α -заліза та евтектики α -Fe+Fe₂V з частково пластинчастою будовою та з включеннями дрібнокристалічної евтектики (рис. 3.7, б). Для цих зразків є характерним зменшення об'ємної частки первинних кристалів заліза у порівнянні з попередніми обробками зразків. Первинні дендрити твердого розчину заліза зі збільшенням швидкості охолодження мають гілки тільки другого порядку, але при цьому кут між гілками дендриту не змінювався та залишався рівним 90°.

При швидкості охолодження 10^3 °С/с відбувається подальше зменшення розмірів та об'ємної частки первинних кристалів заліза та збільшення об'ємної частки дрібнокристалічної евтектики. У тонкій частині клину, де швидкість охолодження складала 10^4 °С/с, спостерігається окрім евтектики α -Fe+Fe₂V ще одна структурна складова, яка має іншу будову та колір забарвлення, а саме, мішану глобулярно-пластинчасту морфологію (рис. 3.7, а). За результатами рентгеноструктурного аналізу в цій частині клину була виявлена присутність бориду Fe₃V (рис. 3.7, б). Наявність ділянки існування фази Fe₃V на фазовій діаграмі сплавів Fe–V наведена в статті Р. У. Кана [188–189] та довіднику Ю. Б. Кузьми [175], але відсутня в інших джерелах [132, 109].

Це пов'язано з тим, що фаза Fe₃V виявлена лише при відпалі аморфних плівок або високотемпературному синтезі [190] та не була визначена в литому стані.

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок, що завдяки нагріву доевтектичних сплавів Fe–V з вмістом бору до 3,6 % мас. на 150 °С вище від лінії ліквідусу та подальшому охолодженню зі швидкістю 10^4 °С/с в литому стані в евтектичній колонії зафіксовано борид Fe₃V.

Отримання на підставі експериментальних досліджень значень термодинамічних функцій бориду Fe₃V пов'язане з певними труднощами.

В даній роботі теоретично було визначено енергію Гіббса та температуру утворення боридів Fe₃V та Fe₂V. Енергія Гіббса фази, як відомо, є функцією

незалежних змінних $G = G(p, T, y)$, де p – тиск, T – температура, y – масовий вміст елементів. Для мольних часток компонентів в сполучі чи сплаві виконується умова, відповідно до якої, сумарна концентрація всіх елементів дорівнює 1.

За методом Кірквуда [195] перший ступень високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу бінарного сплаву має вигляд:

$$\Delta E = -\frac{L_{\text{Fe:B}}^2 y_{\text{Fe}}^2 y_{\text{B}}^2}{2ZRT},$$

де Z – координаційне число, яке для бориду Fe_3B дорівнює $Z=9$ [256].

Таким чином, енергію Гіббса з урахуванням першого ступеня наближення для бориду заліза Fe_3B визначимо як

$$G_{\text{m}}^{\text{Fe}_2\text{B}} = y_{\text{Fe}} {}^0G_{\text{Fe}} + y_{\text{B}} {}^0G_{\text{B}} + RT(2y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{B}} \ln y_{\text{B}}) + y_{\text{Fe}} y_{\text{B}} L_{\text{Fe:B}} - \frac{L_{\text{Fe:B}}^2 y_{\text{Fe}}^2 y_{\text{B}}^2}{2ZRT} \quad (3.14)$$

Для теоретичного визначення температури утворення бориду Fe_3B було визначено хімічні потенціали бору та заліза в фазі.

Хімічний потенціал бору в бориді було розраховано з використанням рівняння (3.14) та було отримано співвідношення:

$$\mu_{\text{B}} = \left(\frac{\partial G_{\text{m}}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{\partial y_{\text{B}}} \right)_T = {}^0G_{\text{B}} + RT(\ln y_{\text{B}} + 1) + y_{\text{Fe}} L_{\text{Fe:B}} - \frac{L_{\text{Fe:B}}^2}{ZRT} y_{\text{Fe}}^2 y_{\text{B}}.$$

Хімічний потенціал бору в бориді Fe_3B має таку залежність від температури:

$$\mu_{\text{B}} = -27834 + 4,1 T + 2 \cdot 10^4 T^{-1}.$$

Для фази Fe_2B хімічний потенціал має наступну залежність:

$$\mu_{\text{B}} = -23156 + 2,6 T + 10^4 T^{-1}$$

Хімічний потенціал заліза в бориді Fe_3B розраховали з рівняння (3.14) та отримали наступне рівняння:

$$\mu_{\text{Fe}} = -21563 + 2,4 T + 6 \cdot 10^6 T^{-1}.$$

Для фази Fe_2B : $\mu_{\text{Fe}} = -22563 + 2,4 T + 10^6 T^{-1}$

Як відомо з роботи [180], для визначення температури утворення фази Fe_3B необхідно знайти розв'язок рівняння:

$$\frac{\partial \mu}{\partial y} = 0.$$

Хімічні потенціали бору та заліза в бориді мають мінімальні значення, які відповідають найбільш стабільному стану цієї фази:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_{\text{B}}}{\partial y_{\text{B}}} &= \left(\frac{\partial^2 G_{\text{m}}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{\partial y_{\text{B}}^2} \right)_T = \frac{RT}{y_{\text{B}}} - \frac{L^2 y_{\text{Fe}}^2}{ZRT} = 0, \\ \frac{\partial \mu_{\text{Fe}}}{\partial y_{\text{Fe}}} &= \left(\frac{\partial^2 G_{\text{m}}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{\partial y_{\text{Fe}}^2} \right)_T = \frac{3RT}{y_{\text{Fe}}} - \frac{L^2 y_{\text{Fe}}^2}{ZRT} = 0. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Розв'язок системи рівнянь (3.15) дозволив знайти температуру утворення бориду Fe_3B – $T=1195,6$ °C, а фази Fe_2B – $1177,5$ °C, що узгоджується з результатами, наведеними у роботах [189–190].

Однією з важливих термодинамічних характеристик фази є ентропія. Ентропію фаз Fe_3B та Fe_2B визначили за формулами:

$$\begin{aligned} S^{\text{Fe}_3\text{B}} &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -R(3y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{B}} \ln y_{\text{B}}) - \frac{L_{\text{Fe:B}}^2}{2ZRT^2} y_{\text{Fe}}^2 y_{\text{B}}^2, \\ S^{\text{Fe}_2\text{B}} &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = R(2y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{B}} \ln y_{\text{B}}) + \frac{L_{\text{Fe:B}}^2}{2ZRT^2} y_{\text{Fe}}^2 y_{\text{B}}^2 \end{aligned}$$

Врахування внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу до енергії Гіббса дозволило визначити ентальпію бориду. Для обчислення ентальпії фаз використаємо співвідношення [180]: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$.

Залежність ентальпії від температури для даної фази має вигляд:

$$H^{\text{Fe}_3\text{B}} = -32527 + 0,5 T + 10^5 T^{-1}.$$

$$H^{\text{Fe}_2\text{B}} = -32152 + 0,6 T + 10^5 T^{-1}$$

Порівняльний аналіз термодинамічних функцій боридів Fe_2B та Fe_3B дозволяє зробити висновок, що в сплавах системи $\text{Fe}-\text{B}$ при температурі $1185-1195\text{ }^\circ\text{C}$ можливе утворення як бориду Fe_2B , так і бориду Fe_3B .

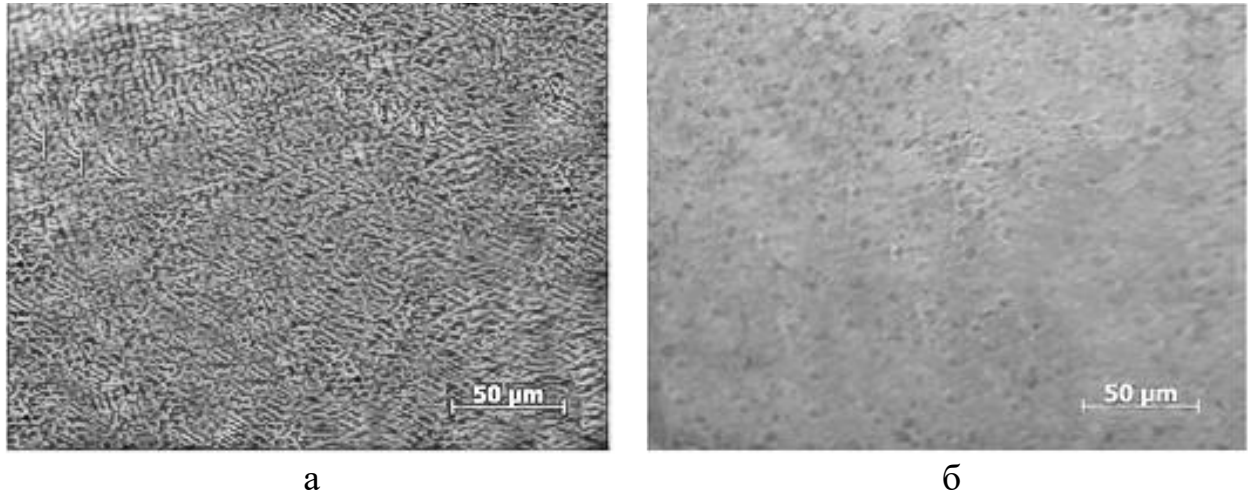


Рисунок 3.8 – Мікроструктура та дифрактограма сплаву з вмістом бору 2,8 % мас. після нагріву до температури $1500\text{ }^\circ\text{C}$ та подальшого охолодження зі швидкістю: а) $10^2\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$; б) $10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$, $\times 1000$

Збільшення температури нагріву до $200\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ вище лінії ліквідусу та подальше охолодження зі швидкостями при кристалізації $10-10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$ майже не впливає на розміри та об'ємну частку структурних складових (рис. 3.8), у порівнянні з нагрівом дослідних сплавів вище лінії ліквідусу на $150-170\text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином, для зменшення в розчині термодинамічно стабільних мікрокомплексів в розплаві $\text{Fe}-\text{B}$ достатньо виконати нагрів на $150-170\text{ }^\circ\text{C}$ вище лінії ліквідусу.

Нагрів сплавів вище лінії ліквідусу та подальше охолодження добре впливає на мікротвердість структурних складових сплавів (рис. 3.9). З рис. 3.9 видно, що мікротвердість первинних дендритів твердого розчину α -заліза та евтектики зростає зі збільшенням температури нагріву розплаву вище лінії ліквідусу та швидкості подальшого охолодження.

Таким чином, збільшення температури нагріву до $150\text{ }^\circ\text{C}$ вище лінії ліквідусу позитивно впливає на мікротвердість структурних складників сплавів, як α -заліза, так і евтектики. В даній роботі було виконано дослідження впливу

температури нагріву та швидкості охолодження на температур фазових перетворень при нагріві до температури плавлення та охолодженні зі швидкістю нагріву $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ (рис. 3.10).

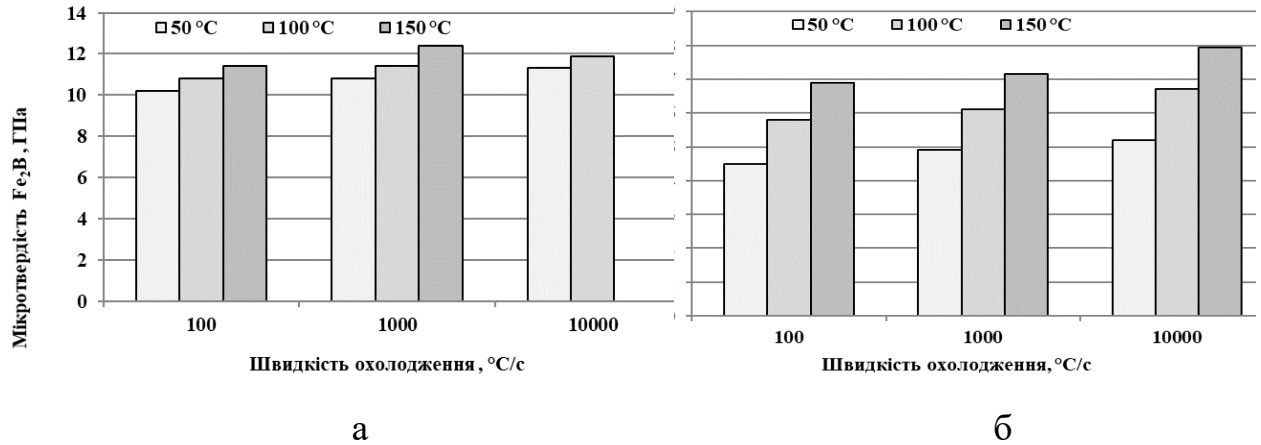


Рисунок 3.9 – Мікротвердість структурних складових сплаву Fe–В з вмістом бору 2,8 % мас. в залежності від нагріву та швидкості охолодження:

а) α -заліза, б) евтектики

На термограмі в процесі нагріву сплаву з вмістом бору 2,8 % мас. після попереднього нагріву розплаву до температури $1453\text{ }^{\circ}\text{C}$ та подальшого охолодження зі швидкістю $10^2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ спостерігаються наступні фазові перетворення: перше – ділянка на кривій диференційного термічного аналізу в інтервалі температур $1172\text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідає утворенню евтектики, а в інтервалі $1287\text{ }^{\circ}\text{C}$ – утворенню первинних кристалів фази γ -заліза (рис. 3.10), а в інтервалі температур $777\text{--}785\text{ }^{\circ}\text{C}$, відповідає поліморфному перетворенню $\gamma \rightarrow \alpha$ (рис. 3.10). Слід зазначити, що фазові перетворення для даного сплаву за результатами диференційного термічного аналізу співпадають з даними, відображеними на діаграмі стану сплавів системи Fe–В [94, 109–111].

Відповідно до діаграми стану системи Fe–В, утворення первинних кристалів відбувається при температурі $1297\text{ }^{\circ}\text{C}$, а евтектики – $1195\text{ }^{\circ}\text{C}$, а поліморфне перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ – при температурі $912\text{ }^{\circ}\text{C}$, відповідно [108, 123–131]. Таким чином, якщо порівняти отримані експериментальні значення температур ліквідусу для сплаву з вмістом 2,8 % мас. бору з літературними даними за

діаграмою стану Fe–B, то виявляється, що переохолодження α -Fe майже немає, а для евтектики вона становить до 20 °С, для поліморфного перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ – майже 80 °С.

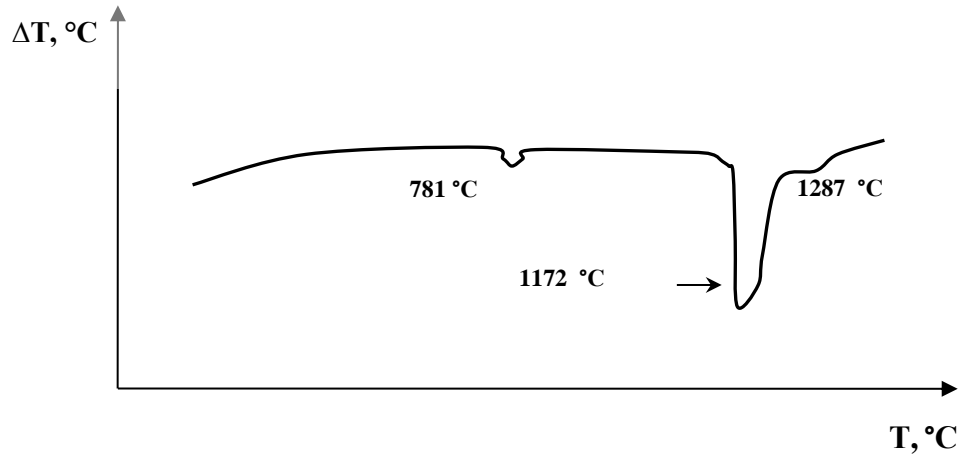


Рисунок. 3.10 – Термограма сплаву з вмістом бору 2,8 % мас. після нагріву розплаву до температури 1357 °С та подальшого охолодження зі швидкістю 10²°С/с

Отже, в сплавах системи Fe–B в результаті нагріву розплаву до 150 °С вище лінії ліквідусу відбувається фазове перетворення, результатом якого є утворення бориду Fe₃B.

Для сплавів заевтектичного типу (з вмістом бору 3,6–5,7 % мас.) при нагріві до температури 1347 °С та подальшому охолодженні зі швидкістю 10² С/с структура сплавів представлена первинними кристалами бориду заліза Fe₂B та евтектикою (α -Fe та фаза Fe₂B) з секторальною морфологією. Евтектика успадковує форму первинних кристалів Fe₂B. Об'ємна частка боридів становила 25 % (рис. 3.11, а).

Для утворення дрібнодисперсної евтектики сплавів необхідна швидкість охолодження 10⁴ °С/с, яка супроводжується подальшим зменшенням розмірів (10–12 мкм) та об'ємної частки (15–17 %) первинних кристалів фази Fe₂B. Крім цього, первинні кристали мають видовжену форму вздовж одного напрямку та спостерігається їх розгалуження (рис. 3.11).

Дослідження морфології евтектики в залежності від швидкості охолодження показали, що в заевтектичних сплавах системи Fe–В з вмістом бору 4,2 % мас. після нагріву до температури 1347 °С та охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с відбувається формування первинних боридів Fe_2B .

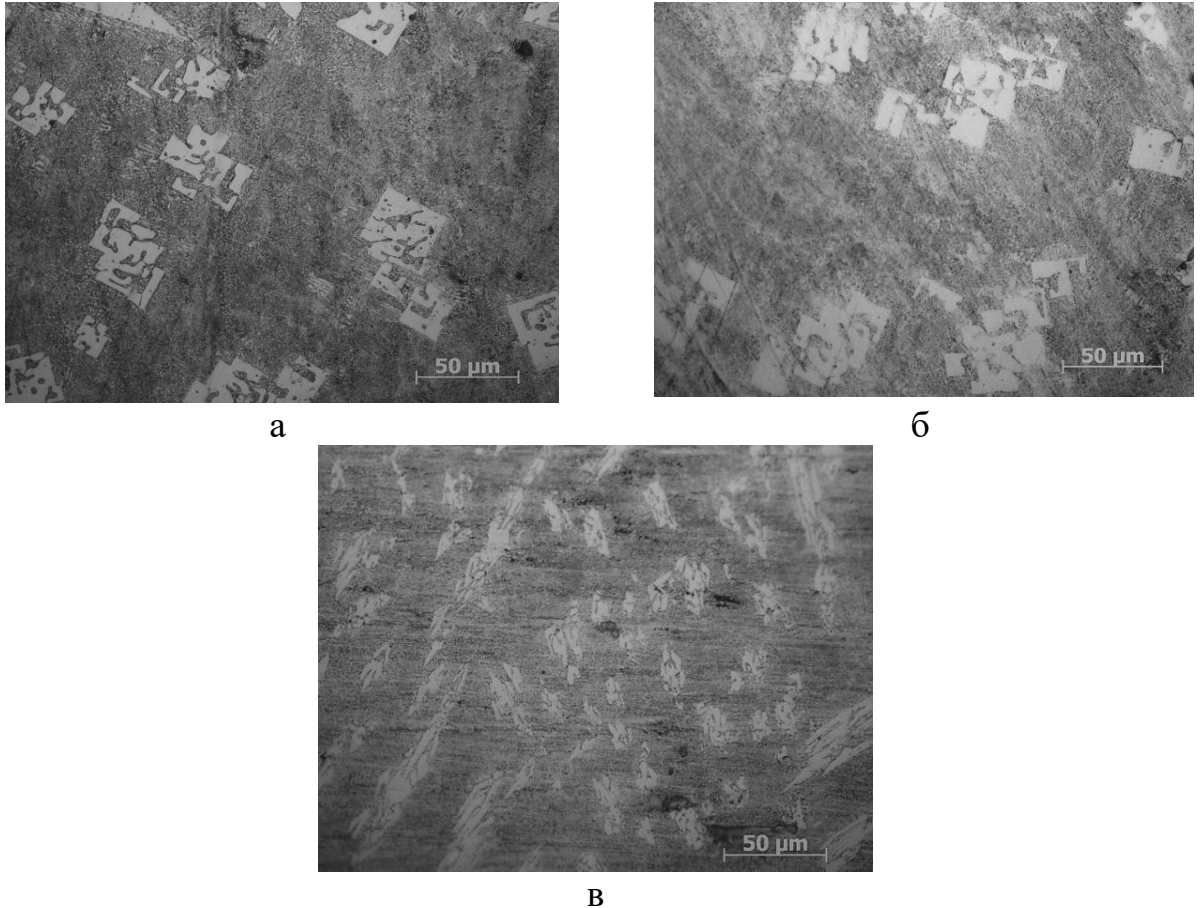


Рисунок 3.11 – Мікроструктура сплаву Fe–В з вмістом бору 4,2 % мас. після нагріву до температури 1347 °С та охолодження зі швидкістю: а) 10^2 °С/с; б) 10^3 °С/с; в) 10^4 °С/с, $\times 500$

На поверхні первинних боридів Fe_2B відбувається утворення евтектики γ -Fe+ Fe_2B , яка має стрижневу, пластинчасту та стільникову будову (рис. 3.11). Формування пластинчастої евтектики за морфологією відбувається на бічних гранях бориду (100), (010) та ($\bar{1}00$), стільникова – (0 $\bar{1}0$), а на торцях бориду (001) та (00 $\bar{1}$) – стрижнева (рис. 3.11) [168].

Як відомо, евтектика успадковує форму росту первинної фази Fe_2B [168]. При збільшенні швидкості охолодження змінюється розмір структурних складових, а саме, найбільшу дисперсність має стільникова евтектика. Для

пластинчастої за морфологією евтектики визначали відстань між пластинами, а для стрижневої та стільникової радіус стрижнів (рис. 3.12). Крім цього, збільшення швидкості охолодження супроводжується збільшенням об'ємної частки пластинчастої та стрижневої евтектики, та зменшенням об'ємної частки стільникової, а також відбувається збільшення анізотропії первинних кристалів боридів (вони набувають витягнутої форми).

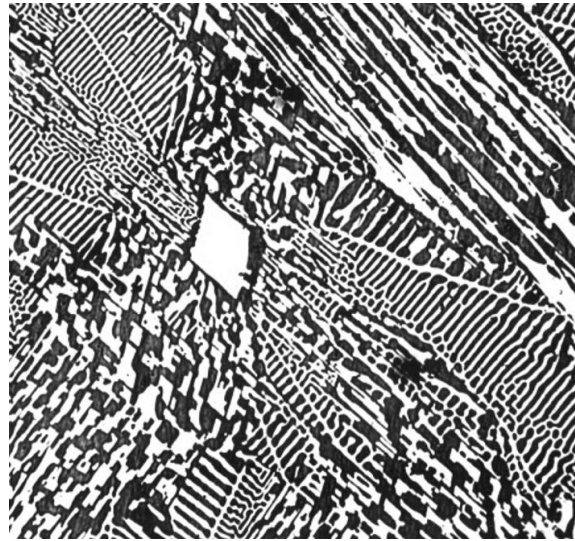
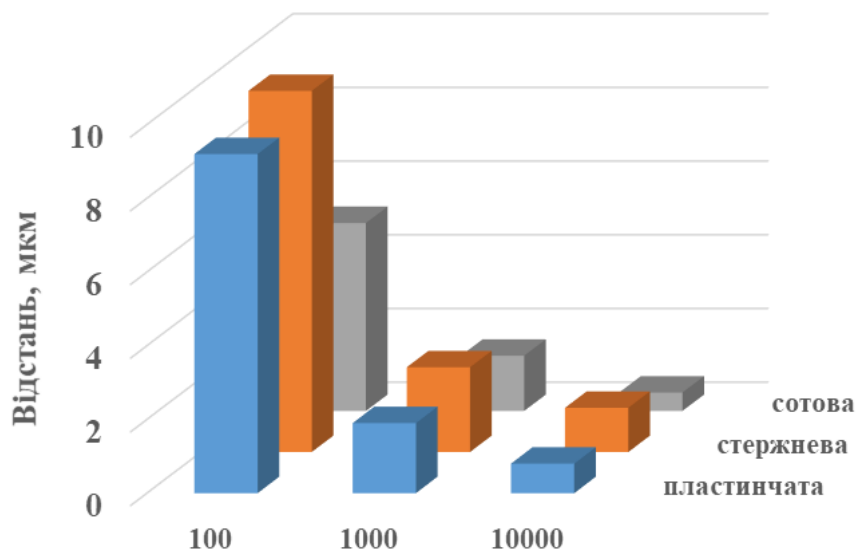


Рисунок 3.12 – Мікроструктура сплаву з вмістом бору 4,2 % мас. після нагріву до температури 1347 °С та охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с, $\times 1200$

Слід зазначити, що пластинчаста евтектика має більшу мікротвердість (5,8 ГПа) в порівнянні зі стрижневою (4,53 ГПа). При нагріві заевтектичних сплавів системи Fe–B вище температури ліквідусу на 100 °С та подальшого охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с об'ємна частка первинних кристалів бориду Fe_2B зменшується порівняно зі зразками, перегрітими на 50 °С, та змінюється морфологія первинних кристалів фази Fe_2B (вони набувають видовженої форми) (рис. 3.12). На рис. 3.13 представлена залежність зміни відстані між складовими евтектики в залежності від швидкості охолодження. За результатами досліджень, збільшення швидкості охолодження призводить до зменшення відстані. Збільшення швидкості охолодження сприяє зменшенню розмірів (10–15 мкм) та об'ємної частки первинної фази бориду Fe_2B (до 18–20 %), та збільшенню її анізотропії (рис. 3.14, б, в). Оскільки боридна евтектика успадковує форму росту

первинної фази, то змінюється співвідношення та морфологія евтектики: збільшується об'ємна частка дрібнокристалічної евтектики зі стрижневою морфологією, та зменшується об'ємна частка евтектики з пластинчатою та стрижневою морфологією (рис. 3.14, в). Подальше збільшення швидкості охолодження до 10^4 °C/c сприяє зменшенню розмірів та об'ємної частки первинних кристалів боридів (до 2 %) (рис. 3.15).



Риунок 3.13 – Залежність розмірів структурних складових боридної евтектики сплаву з вмістом бору 4,2 % мас. після нагріву до температури 1347 °C від швидкості охолодження

Евтектика має більш однорідну будову, а саме, стрижневу та частково пластинчасту. Зі збільшенням нагріву на 150 °C (до температури 1447 °C) вище лінії ліквідусу заевтектичних сплавів системи Fe–B та подальше охолодження зі швидкістю 10^2 °C/c призводить до зменшення об'ємної частки первинних кристалів (до 10–15 %) та зменшення їх розмірів (до 8–12 мкм) у порівнянні зі зразками з меншим нагрівом вище лінії ліквідусу (рис. 3.15, а). Нагрів заевтектичного сплаву до температури 1397 °C та швидкість охолодження 10^3 °C/c сприяє подальшому зменшенню розмірів боридів (до 5–7 мкм) та їх об'ємної частки (до 5–7 %) та утворенню евтектики стрижневої та стільникової за морфологією (рис. 3.15, б). При збільшенні температури нагріву та швидкості

охолодження спостерігається збільшення числового значення мікротвердості структурних складових (рис. 3.16). Крім того, для пригнічення первинних фаз, збільшення однорідності та дисперсності структури сплавів Fe–В достатньо витримки при температурах 150–170 °С вище лінії ліквідусу протягом 7–10 хв.

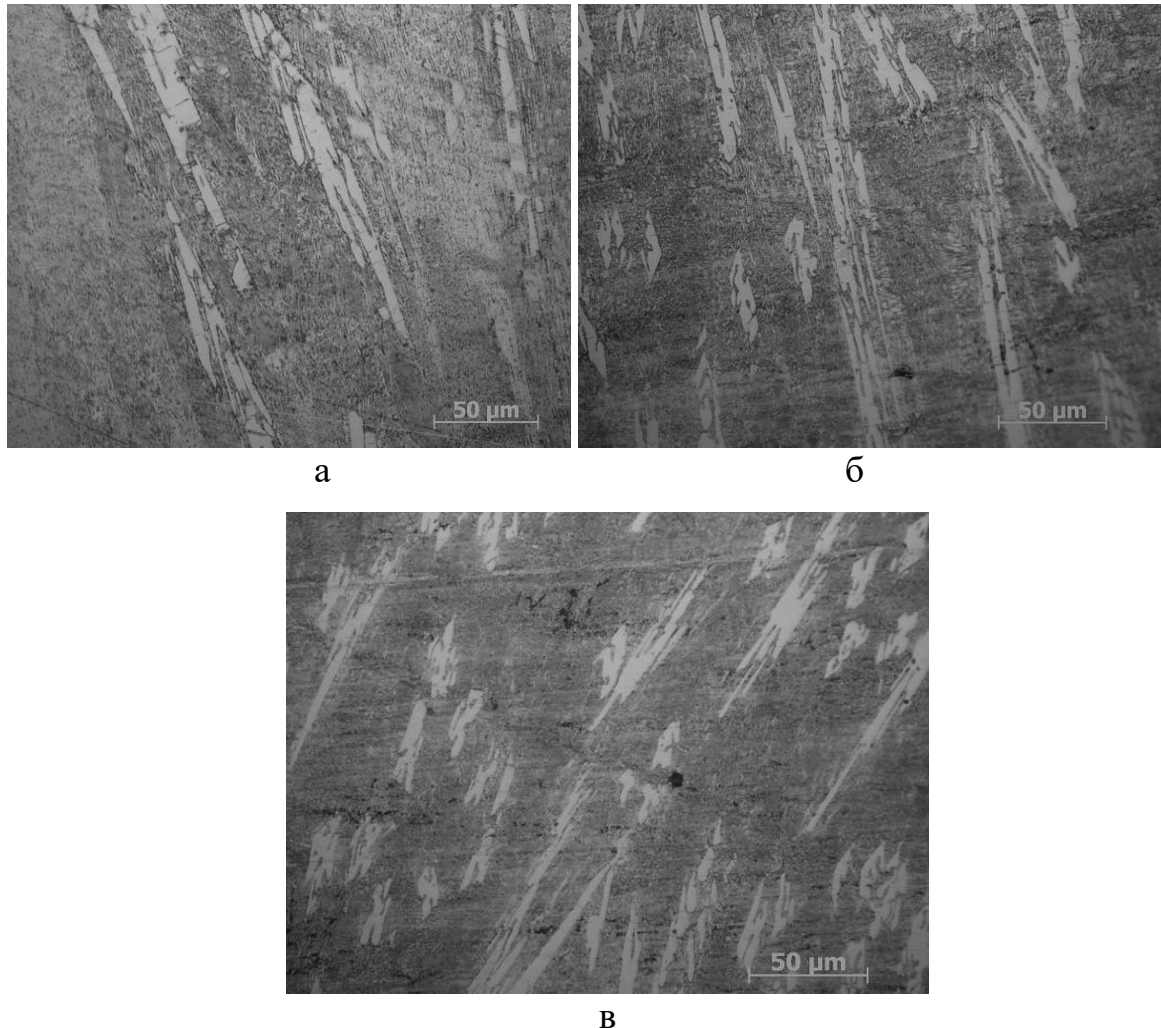


Рисунок 3.14 – Мікроструктура сплаву з вмістом бору 4,2 % мас. після нагріву до температури 1397 °С та охолодження зі швидкістю:
а) 10^2 °С/с, б) 10^3 °С/с, в) 10^4 °С/с, $\times 500$

Для зразків, що мали нагрів вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкостями 10 – 10^4 °С/с, проведено диференційний термічний аналіз для того, щоб виявити, яким чином така обробка впливає на температури фазових перетворень (рис. 3.17).

На термограмі сплаву з вмістом бору 4,2 % мас. після нагріву розплаву до температури 1700 °С та подальшого охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с

спостерігаються наступні фазові перетворення: в інтервалі температур 1500–1227 °С утворюються первинні кристали боридів, при температурі 1450 °С – евтектика. За діаграмою стану системи Fe–В [124–128] утворення первинних кристалів відбувається при температурі 1280 °С, евтектики – при 1195 °С, а поліморфне перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ – при температурі 912 °С.

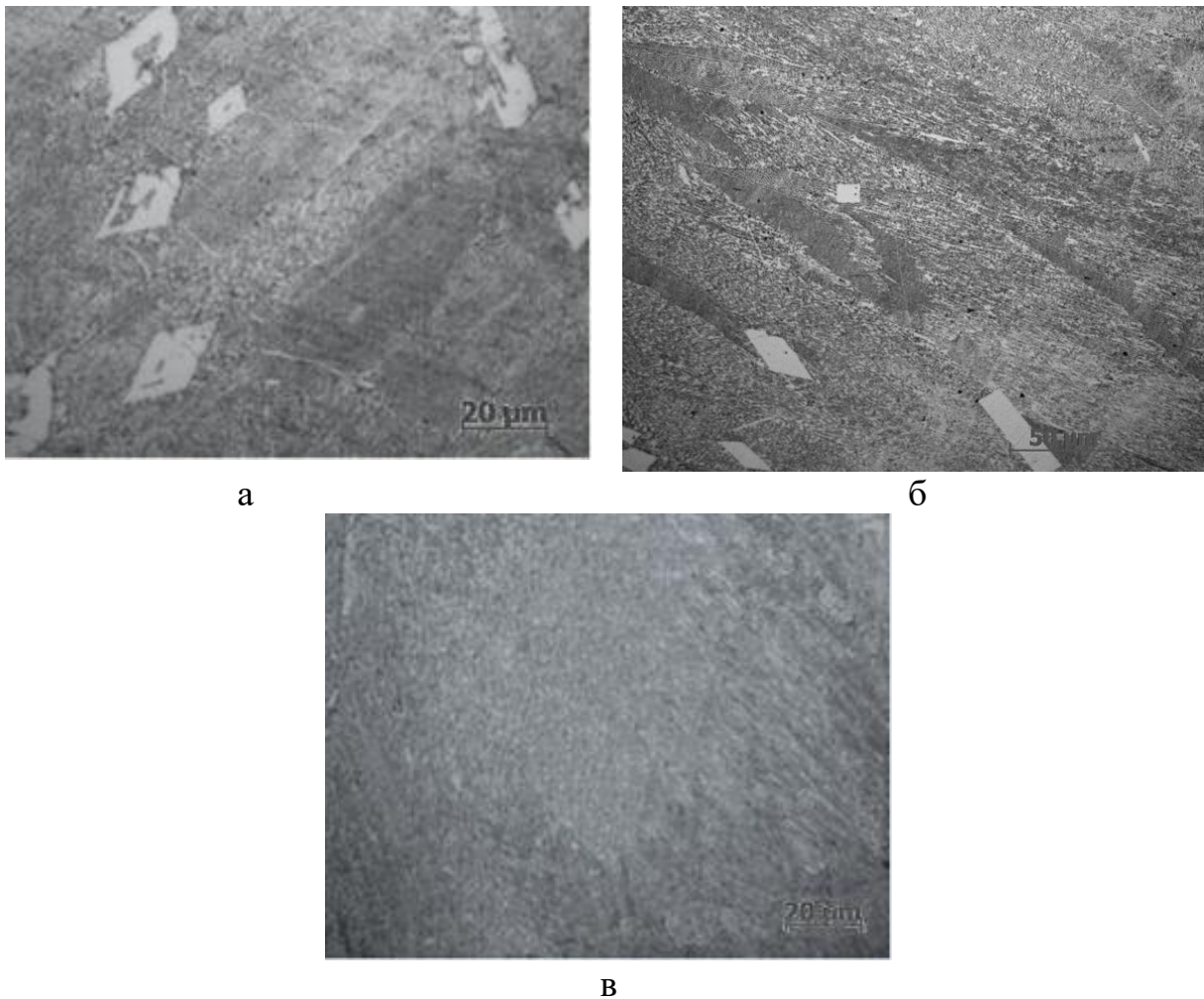


Рисунок 3.15 – Мікроструктура сплаву з вмістом бору 4,2 % мас. після нагріву до температури 1447 °С та охолодження зі швидкістю:
а) 10^2 °С/с, б) 10^3 °С/с, в) 10^4 °С/с, $\times 500$

Поліморфне перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ відбувається при температурі 809 °С (рис. 3.17). Таким чином, порівняння отриманих експериментальних значень температур ліквідусу з літературними даними [124–128] для сплаву з вмістом 4,2 % мас. бору показало, що переохолодження боридів та евтектики майже не виявлено, а для поліморфного перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ воно не перевищує 100 °С. Важливими показниками впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та

швидкості охолодження $10\text{--}10^4$ °C/c на фізичні властивості сплавів є мікрокрихкість та відносна зносостійкість (табл. 3.1).

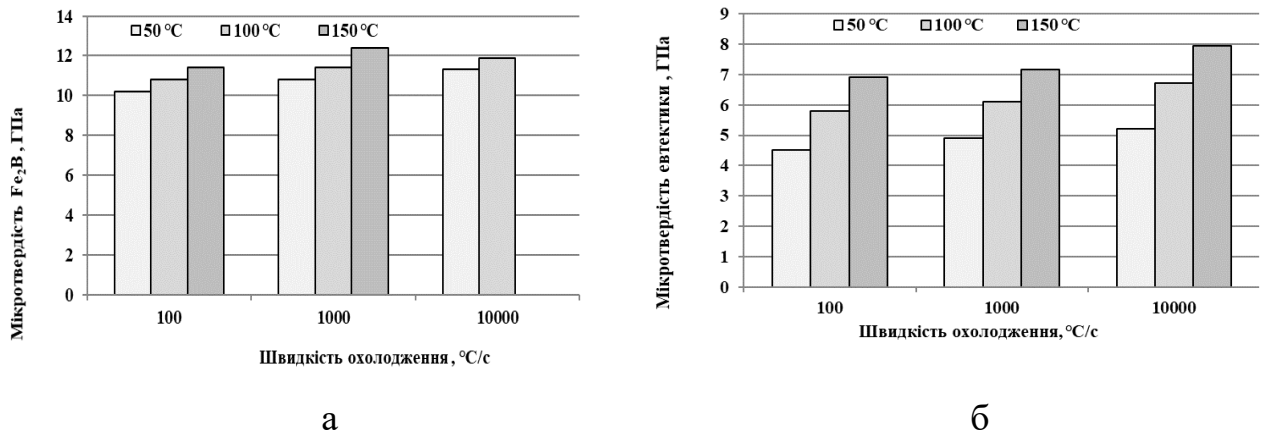


Рисунок 3.16 – Мікротвердість структурних складових заевтектичного сплаву Fe–В з вмістом бору 4,2 % мас. в залежності від температури нагріву та швидкості охолодження: а) бориду Fe₂B, б) евтектики

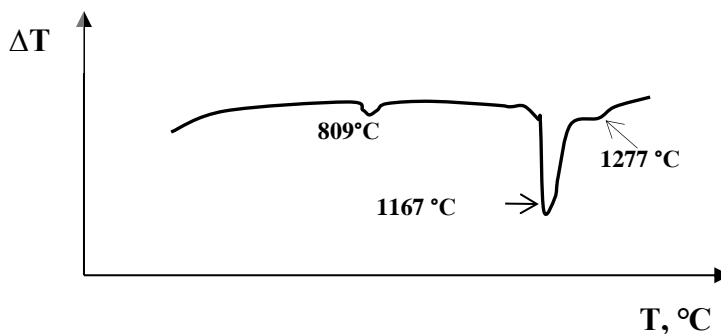


Рисунок 3.17 – Термограма сплаву з вмістом бору 4,2 % мас. після нагріву до температури 1447 °C та охолодження зі швидкістю 10^4 °C/c

Таким чином, зазначимо, нагрів до- і заевтектичних сплавів системи Fe–В вище від лінії ліквідусу на 150 °C сприяє не тільки формуванню однорідної мікроструктури сплаву, а й поліпшенню триботехнічних властивостей (підвищення зносостійкості у 1,2–1,45 рази). А мікрокрихкість сплавів зменшилась у 1,2–1,3 рази у порівнянні з зразками, які не мали нагріву вище лінії ліквідусу. Відомі неоднозначні дані про корозійну тривкість сплавів та сталей, що містять бор, та борованих шарів [125, 190–193]. Виявили, що швидкість корозії зразків до- та заевтектичних сплавів після нагріву розплаву на 100–150 °C вище лінії ліквідусу та

швидкого охолодження в кислотних та лужних середовищах нижча, ніж для зразків без нагріву (табл. 3.2).

Таблиця 3.1 – Залежність мікрокрихкості та відносної зносостійкості (коефіцієнта ε , %) доевтектичного та заевтектичного сплавів системи Fe–В від температури нагріву і швидкості охолодження зразків

Вміст бору в сплаві, % мас.	Температура нагріву сплаву, °С	Швидкість охолодження, °С/с					
		10^2		10^3		10^4	
		Мікрокрихкість евтектики	Відносна зносостійкість $\Delta m_{ет}/\Delta m_{зр}$ %	Мікрокрихкість евтектики	Відносна зносостійкість $\Delta m_{ет}/\Delta m_{зр}$ %	Мікрокрихкість евтектики	Відносна зносостійкість $\Delta m_{ет}/\Delta m_{зр}$ %
2,8	1298	3,84	1,1				
	1347	3,65	1,2	3,42	1,42	2,97	1,62
	1397	3,35	1,67	3,14	1,73	2,74	1,79
	1453	3,21	1,87	2,97	1,98	2,58	2,26
4,2	БПО	3,56	1,24				
	1347	3,45	1,38	3,31	1,51	2,87	1,63
	1397	3,21	1,64	3,07	1,89	2,62	2,14
	1447	3,05	2,03	2,86	2,25	2,35	2,46

У розчині кислоти HNO_3 корозійна стійкість доевтектичних та заевтектичних сплавів нижча, ніж в розчинах NaOH та H_2SO_4 , що співпадає з результатами інших авторів, які досліджували швидкість корозії для борованих шарів [125, 190, 193].

Таким чином, додатковий нагрів на 100–150 °С сплавів вище від лінії ліквідусу та подальше охолодження зменшує швидкість корозії до 20–35 % у порівнянні зі зразками без додаткового нагріву (табл. 3.2).

Аналіз отриманих результатів показав, що для пригнічення первинних фаз, збільшення дисперсності фаз, підвищення триботехнічних та механічних властивостей доевтектичних та заевтектичних сплавів системи Fe–В, необхідно виконати додатковий нагрів розплавів на 150 °С вище від лінії ліквідусу в залежності від вмісту бору в сплаві.

Таблиця 3.2 – Залежність швидкості корозії ($\Delta m/S$ (г/м²)) доевтектичного та заевтектичного сплавів системи Fe–В від температури нагріву зразків та швидкості охолодження зразків

Вміст бору в сплаві, % мас.	Температура нагріву сплаву, °С	Швидкість охолодження, °С/с								
		10 ²			10 ³			10 ⁴		
		1 н NaOH (г/м ² ·ч)	1 н H ₂ SO ₄ (г/м ² ·ч)	1 н HNO ₃ (г/м ² ·ч)	1 н NaOH (г/м ² ·ч)	1 н H ₂ SO ₄ (г/м ² ·ч)	1 н HNO ₃ (г/м ² ·ч)	1 н NaOH (г/м ² ·ч)	1 н H ₂ SO ₄ (г/м ² ·ч)	1 н HNO ₃ (г/м ² ·ч)
2,8	1298	9,25	103,8	227,12	–	–	–	–	–	–
	1347	8,37	105,14	215,23	8,02	105,14	201,02	7,69	102,12	198,23
	1397	7,56	97,15	197,35	7,35	87,15	183,01	6,32	83,75	181,42
	1453	6,71	83,03	183,98	6,67	83,03	175,45	5,54	79,86	173,13
4,2	БПО	10,53	129,13	229,35	10,53	123,25	224,35	9,75	120,26	223,04
	1347	9,36	125,08	225,85	9,13	118,75	219,78	8,62	116,76	217,26
	1397	8,89	118,11	216,22	8,61	116,11	212,14	7,71	115,02	210,34
	1447	7,76	109,24	208,95	7,41	107,64	208,95	7,52	106,43	205,89

3.2. Вплив нагріву розплаву та швидкості охолодження на структурний стан та фізико-хімічні властивості сплавів системи Al–Cu

Відомо, що сплави Fe–В та Al–Cu відносяться до сплавів евтектичного типу та мають різну температуру кристалізації (сплав Fe–В має набагато вищу температуру кристалізації, ніж сплав Al–Cu), але при кристалізації відбувається утворення фаз (Fe₂В та Al₂Cu), що мають тетрагональну кристалічну решітку. Крім цього, сплави на основі Al–Cu поширені в промисловості. Для сплавів на основі Al–Cu важливими параметрами є механічні, експлуатаційні та корозійні властивості. Тому в роботі було досліджено вплив температури нагріву вище лінії ліквідусу на ці параметри. Наразі відомі дані щодо фазового складу системи Al–Cu [2]. При вмісті міді 33 % мас. та алюмінію 67 % мас. відбувається утворення евтектики, яка представлена: α -твердим розчином міді в алюмінії та інтерметалічною сполукою Al₂Cu [2].

Як відомо, для визначення наявності мікрокомплексів або ближнього порядку в рідині сплавів Al–Cu використовують структурно-чутливі методи, одним з яких є зміна в'язкості розплаву [95–100, 208]. На кривих залежності в'язкості від температури сплавів Al–Cu отримані петлі гістерезису між кривими нагріву та охолодження, які пов'язують з перебудовою комплексів в рідині сплавів [97]. Для сплаву евтектичного складу (вміст міді 17,0 % ат.) відбувається перетин кривих в'язкості нагріву та охолодження при температурі 1223 °C [211], а в роботі [97] зазначено, що температура розгалуження для чистого алюмінію становить 900 °C, 950 °C для сплавів, що містять 10 і 17,1 % ат. міді, 1050 °C при 25 і 40 % ат. міді і 850 °C при 32,2 % ат. Cu. Іншу думку мають автори [96], які зазначають, що на кривих залежності густини розплаву від температури в розплаві існує гістерезис для евтектичного сплаву 17 % (ат.) Cu нижче 750 °C та для сплаву з вмістом міді 23 % ат. – нижче 800 °C. Слід зауважити, що експериментальне дослідження зміни в'язкості сплаву з вмістом міді 30 % ат. від температури показало, що в інтервалі температур 700–950 °C спостерігається різке зменшення коефіцієнту в'язкості сплаву, що свідчить про те, що нагрівати сплави вище цієї температури не доцільно, оскільки у вказаному інтервалі вже відбувається зменшення стабільних мікрокомплексів в розплаві [210].

Дослідження густини потоку проникаючого гамма-випромінювання в розплавах Al–Cu з вмістом міді 0–100 % мас. в інтервалі від кімнатної температури до 1300–1400 °C показали, що залежність густини розплаву від вмісту алюмінію в сплаві має немонотонний вид з екстремумами поблизу розплавів зі складом Cu_3Al , Cu_2Al , CuAl і CuAl_2 . Отримані результати свідчать про збереження зазначених атомних угруповань в рідкій фазі в усьому дослідженому інтервалі температур, та для реальних сплавів апроксимація не буде лінійною функцією [101]. Представлені в роботі [94] дослідження в'язкості та акустичних властивостей показали, що при вмісті міді 10 ± 5 % ат. спостерігається мінімальна швидкість звуку, а при вмісті міді більше ніж 40 % ат. – максимальна. Дослідження в'язкості сплавів при температурі 973 °C свідчать про те, що при вмісті міді менш ніж 20 % ат. на кривих в'язкості

спостерігається «плече», а при збільшенні міді в сплаві – лінійна залежність між вмістом міді в сплаві та коефіцієнтом в'язкості [94].

Автори роботи [2] вказали, що температурна залежність структурних параметрів сплаву евтектичного складу має деяку стійкість атомного розташування в діапазоні температур 562–662 °С. Дослідження залежності значення функції структурного параметру від вмісту міді в сплаві та температури показали, що для сплаву евтектичного складу ($\text{Al}_{83}\text{Cu}_{17}$) відбувається зменшення структурного параметру в інтервалі температур 750–980 °С, а наявність гострого піку свідчить про впорядкованість структури [210–211]. Іншої думки автори [212–213], які вказують на те, що при температурах нижче 773 °С кількість ікосаедричних кластерів в розплаві $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{20}$ різко збільшується, а зміна в'язкості розплаву при зниженні температури ілюструє аномальну структурну динаміку та наявність локально впорядкованих кластерів.

Таким чином, вся доступна з літератури інформація про вплив температури нагріву розплаву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження на структуроутворення сплавів Al–Cu та формування первинних фаз є недостатньою та суперечливою.

Для теоретичного визначення лінії термодинамічної стійкості для сплавів системи Al–Cu в залежності від температури та концентрації міді в сплаві можна застосувати розрахунковий метод, запропонований в розділі 3.1.1.

Для розрахунку було використане значення енергія взаємодії між елементами $L_{12}=46800 - 90,8T + 10T \ln(T)$ [217]. Енергію Гіббса з урахуванням першого ступеня наближення для розплаву сплаву Al–Cu визначали за рівнянням (3.4). Дані енергій чистих компонент ${}^0G_{\text{Al}}$, ${}^0G_{\text{Cu}}$ використали з джерел [198–199]. Лінія термодинамічної стійкості розплаву Al–Cu була отримана розв'язанням системи рівнянь (3.5) з застосуванням математичного пакету Maple. Результат розв'язку представлений на рис. 3.18. За результатами розрахунків лінія термодинамічної стійкості розплаву сплавів системи Al–Cu, вище якої

відбудеться значне зменшення кількості термодинамічно стабільних мікрокомплексів, повинна бути не менш ніж на 150–200 °С вище лінії ліквідусу.

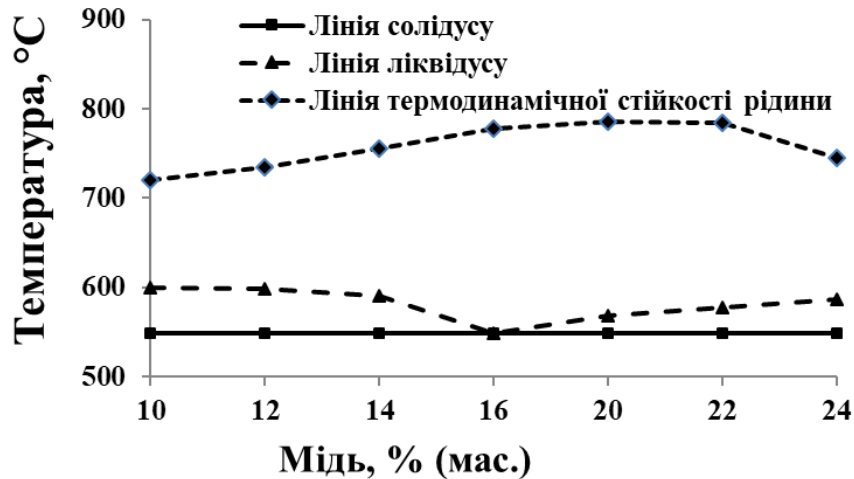


Рисунок 3.18 – Лінія термодинамічної стійкості на діаграмі стану системи Al–Cu

Для дослідження впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу сплавів системи Al–Cu зразки були нагріті до температур на 50 °С, 100 °С та 150 °С вище лінії ліквідусу та охолоджені зі швидкостями 10–10⁴ °С/с (рис. 3.19).

Дослідження мікроструктури доєвтектичних сплавів системи Al–Cu з вмістом міді 20,0–32,0 % мас. після лиття та охолодження зі швидкістю 10 °С/с в даній роботі показали, що вони мають наступну структуру: первинні дендрити твердого розчину α -Al та регулярну евтектику α -Al+Al₂Cu, яка після кристалізації відповідає фазовому складу діаграми стану системи [2].

Мікроструктура доєвтектичних сплавів системи Al–Cu, які після нагріву до температури ~873 °С були залиті в клиноподібну форму та охолоджені зі швидкістю ~10² °С/с, складалася з первинних дендритів алюмінію, які були однорідні за розміром (до 30–40 мкм) та мали об'ємну частку 15–20 % (рис. 3.19, а). Евтектика мала менш дисперсну структуру по границях евтектичних зерен. При збільшенні швидкості охолодження до ~10³ °С/с об'ємна частка первинних дендритів алюмінію зменшується (до 10–15 %), розміри (до 20–25 мкм), а об'ємна частка евтектики збільшується. Збільшення швидкості

охолодження до $\sim 10^4$ °C/c супроводжується зменшенням розмірів (до 7–15 мкм), об'ємної частки (до 7–10 %) первинних кристалів фази α -Al та формуванням більш неоднорідної за морфологією евтектики, об'ємна частка якої збільшується (рис. 3.19).

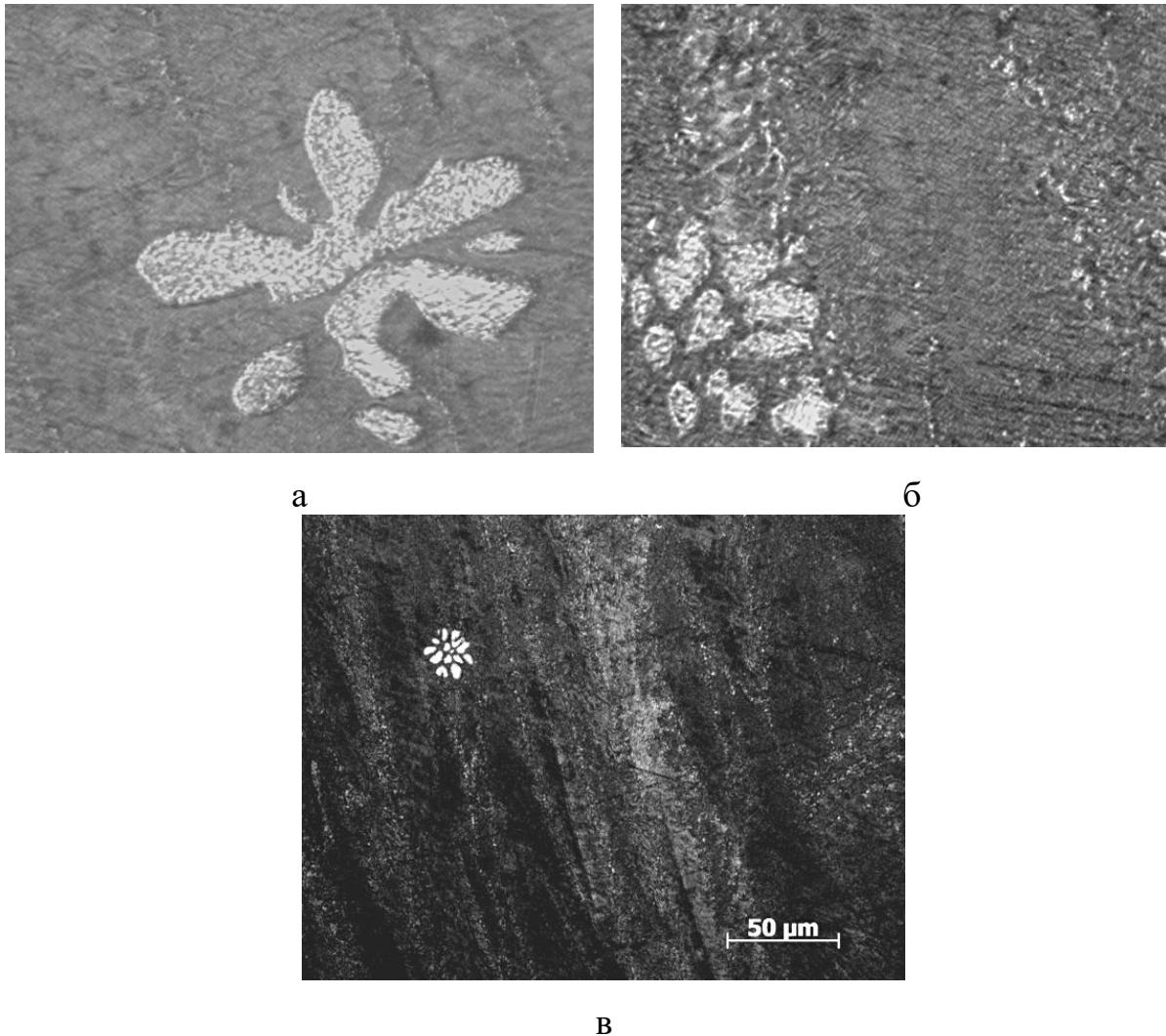


Рисунок 3.19 – Мікроструктура сплаву Al–Cu з вмістом алюмінію 71,0 % мас. після попереднього нагріву розплаву на 50 °C вище лінії ліквідусу та охолодженого зі швидкістю а) 10^2 °C/c, б) 10^3 °C/c, в) 10^4 °C/c, $\times 1000$

На рис. 3.20 представлена мікроструктура сплаву після нагріву на 100 ± 10 °C вище лінії ліквідусу. Мікроструктура доевтектичних сплавів системи Al–Cu, які після нагріву до 100 ± 10 °C вище від лінії ліквідусу та охолоджених зі швидкістю $\sim 10^2$ °C/c складалася з первинних дендритів α -алюмінію та евтектики. Слід зазначити, що збільшення температури нагріву на 100 ± 10 °C вище лінії ліквідусу

та охолодження будуть сприяти зменшенню розмірів та об'ємної частки первинної фази. Збільшення швидкості охолодження до $\sim 10^4$ °C/c супроводжується значним зменшенням об'ємної частки (до 8–12 %) та розмірів (до 2–4 мкм) первинних кристалів фази α -Al (рис. 3.20, в).

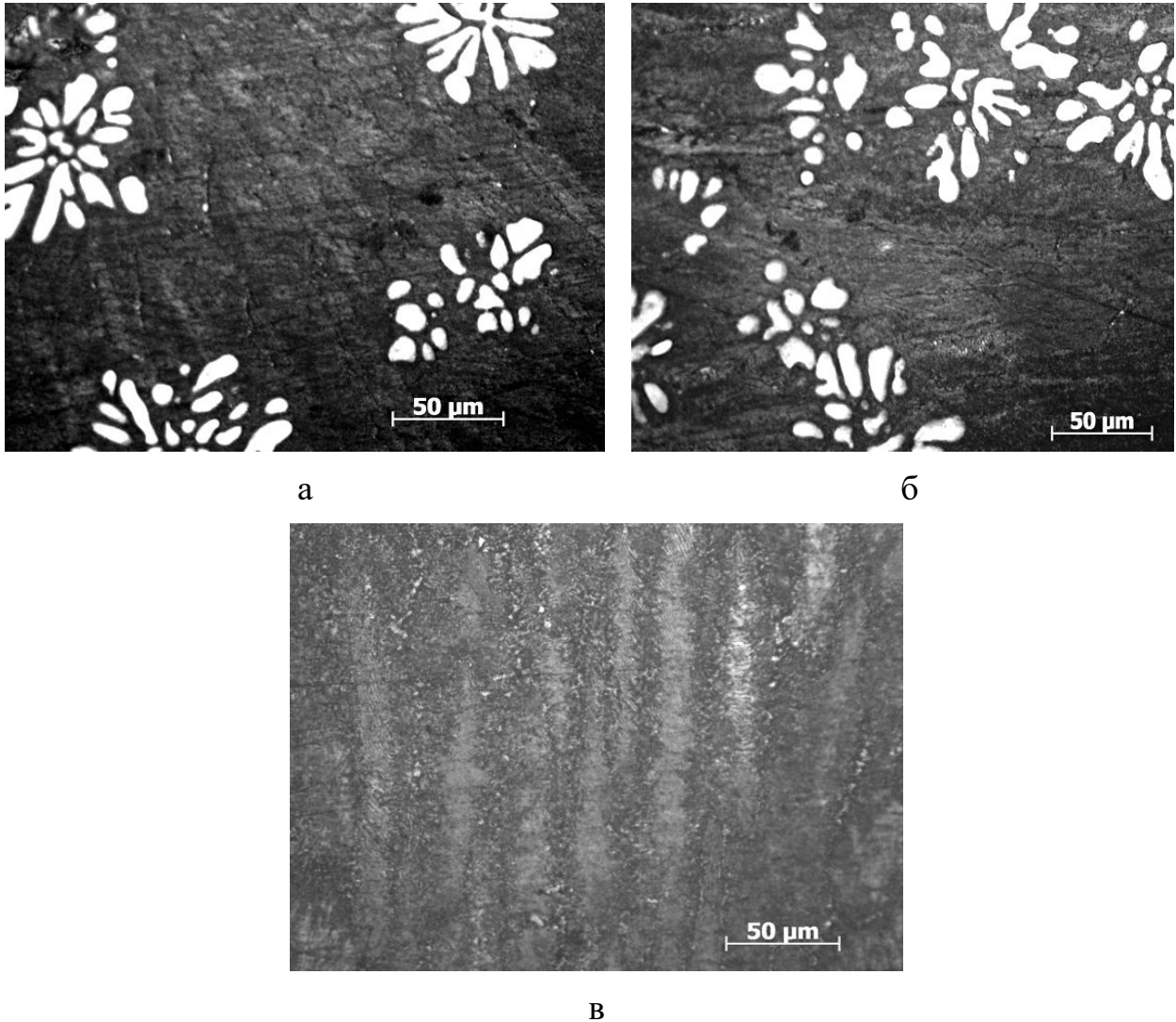


Рисунок 3.20 – Мікроструктура сплаву Al–Cu з вмістом алюмінію 71,0 % мас. після попереднього нагріву розплаву на 100 °C вище лінії ліквідусу та охолодженого зі швидкістю а) 10^2 °C/c, б) 10^3 °C/c, в) 10^4 °C/c, $\times 1000$

Спостерігається зменшення об'ємної частки кристалів α -алюмінію (до 15–18 %) і розмірів (до 20 мкм) та збільшення об'ємної частки евтектики у порівнянні з попередньою обробкою (рис. 3.20, в). Нагрів доевтектичних сплавів системи на 150 °C вище лінії ліквідусу та подальше охолодження із швидкістю

$\sim 10^2$ °C/c призводить до зменшення розмірів первинних дендритів алюмінію (до 15–20 мкм) та об'ємної частки (до 10–15 %) в частині клину, яка була охолоджена із швидкістю 10^2 °C/c в порівнянні з результатами досліджень сплавів з меншою температурою нагріву вище лінії ліквідусу (рис. 3.21, а).

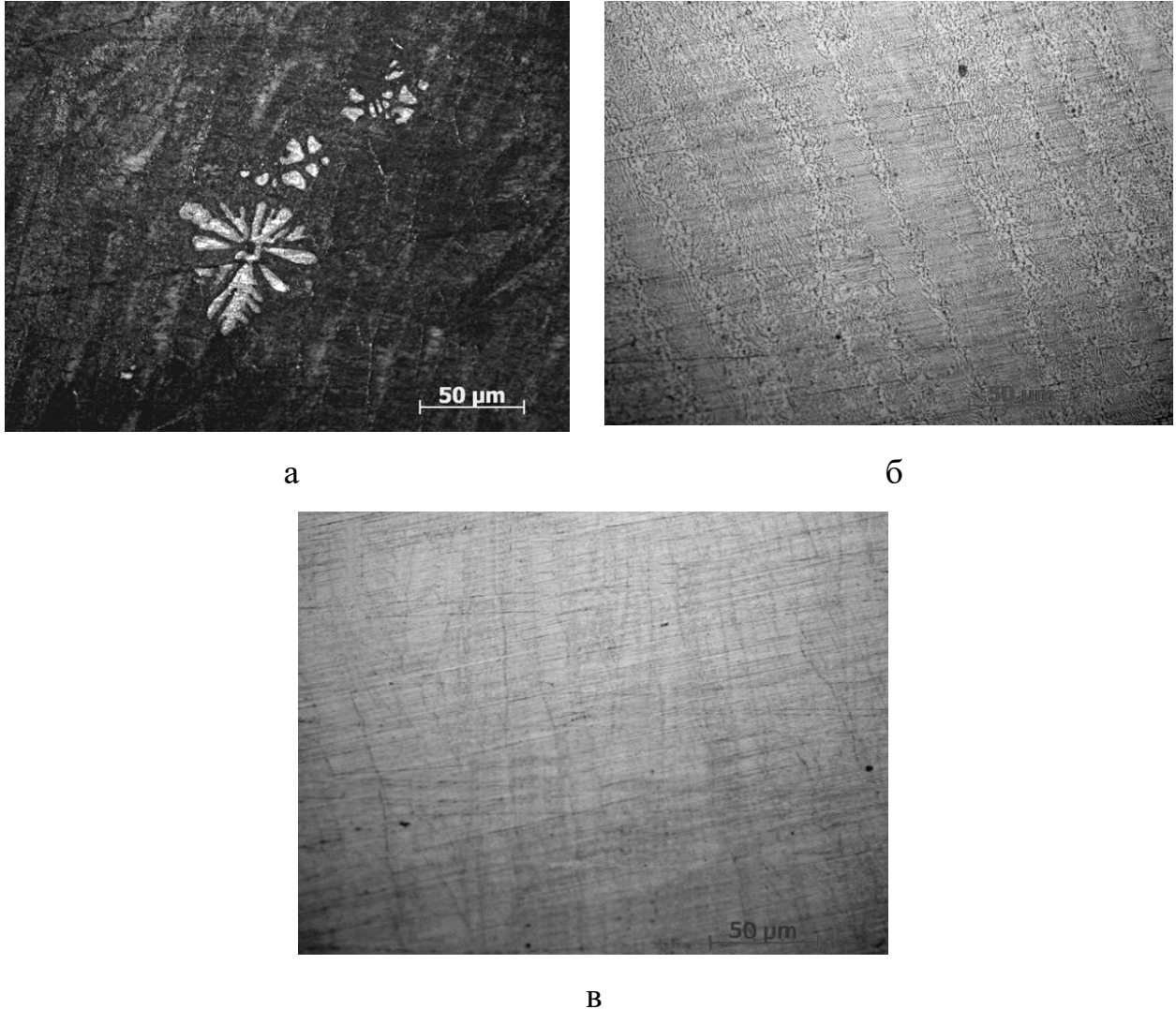
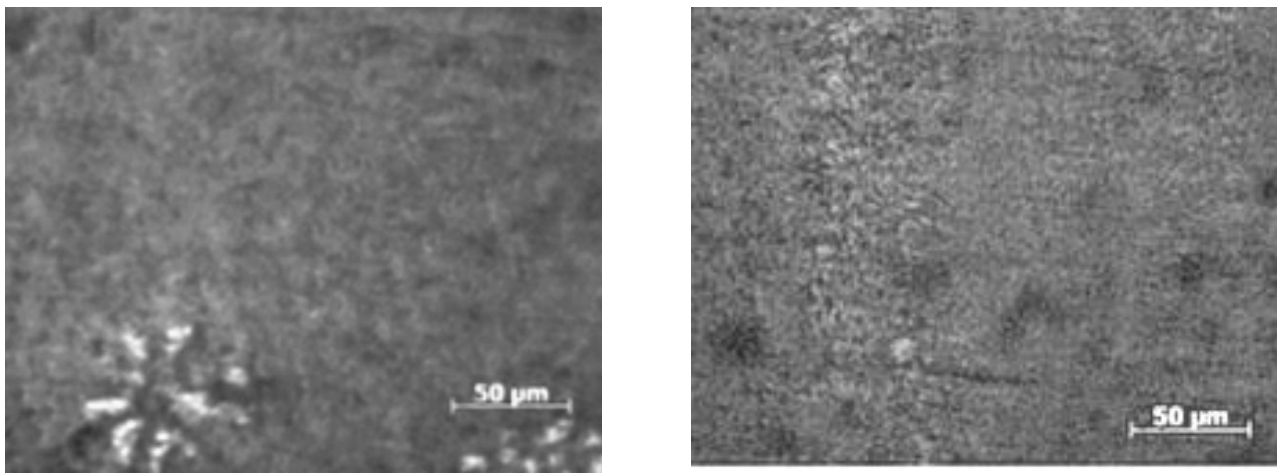


Рисунок 3.21 – Мікроструктура сплаву Al–Cu з вмістом алюмінію 71,0 % мас. після попереднього нагріву розплаву на 150 °C вище лінії ліквідусу та охолодженого зі швидкістю: а) 10^2 °C/c, б) 10^3 °C/c, в) 10^4 °C/c, $\times 1000$

Евтектика за морфологією більш дисперсна у порівнянні з попередньою обробкою зразків. По краях зерен евтектики спостерігали більш глобулярну евтектику. Збільшення швидкості охолодження до $\sim 10^3$ °C/c призводить до формування евтектики, яка мала ще більш дисперсну структуру в середині

евтектичних зерен та менш дисперсну по границях, в порівнянні зі зразками, які були охолоджені з меншою швидкістю та мали меншу температуру нагріву розплаву. Крім цього, додатковий нагрів розплаву на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу та подальше охолодження із швидкістю до $\sim 10^3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ призводить до повного пригнічення первинних кристалів алюмінію (рис. 3.21, б).

Зміна морфології евтектики спостерігається в ділянці клину, охолодженої зі швидкістю $10^4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$. В даній частині клину вона була більш однорідна за морфологією та в ній відсутні виділення первинних кристалів фази $\alpha\text{-Al}$ (рис. 3.21, в). Слід зазначити, що збільшення температури нагріву вище лінії ліквідусу на $200\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ з подальшим охолодженням зі швидкостями $10\text{--}10^4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ не впливає на розміри та об'ємну частку структурних складових, у порівнянні з додатковим нагрівом вище лінії ліквідусу на $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.22).



а

б

Рисунок 3.22 – Мікроструктура сплаву Al–Cu з вмістом алюмінію 71,0 % мас. після попереднього нагріву розплаву на $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу та охолодженого зі швидкістю: а) $\sim 10^2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$, б) $\sim 10^4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$, $\times 1000$

Для частини клину, яка була нагріта на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу та охолоджена зі швидкістю $\sim 10^2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$, був проведений диференціальний термічний аналіз (рис. 3.23). При нагріві доевтектичного сплаву після попереднього нагріву на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу та охолодженого зі швидкістю $\sim 10^2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ на термограмі присутні три теплових ефекти. Перший тепловий ефект, можливо,

пов'язаний з тим, що при температурі 380 ± 10 °С відбувається перетворення, яке узгоджується з результатами досліджень, представлених в роботах [9]. А другий – плавлення евтектики та первинних дендритів алюмінію при температурі 545 °С; та третій тепловий ефект – розчинення первинних кристалів фази α -Al при температурі 553 °С.

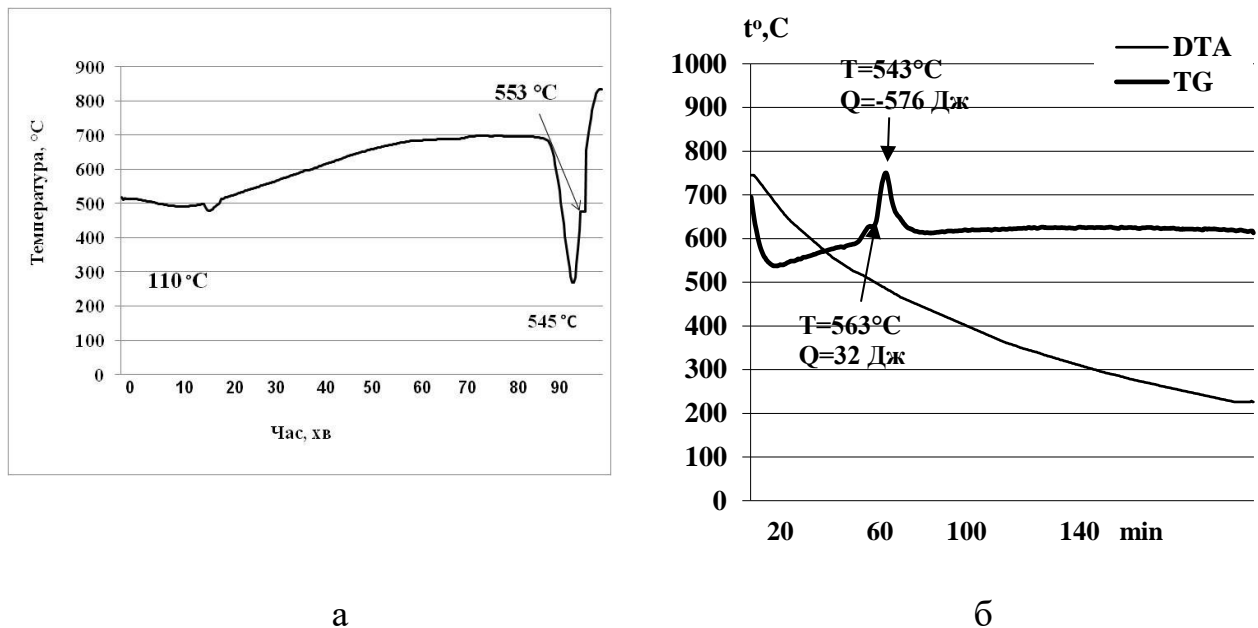


Рисунок 3.23 –Термограма сплаву з вмістом алюмінію 71,0 % мас.: а) нагрів після охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с, б) охолодження зі швидкістю 2 °С/с після нагріву сплаву до температури 727 °С

В результаті подальшого охолодження доевтектичного сплаву була отримана термограма, перетворення на якій відповідають діаграмі стану сплавів системи Al-Cu [2]. При температурі 563 °С відбудеться утворення первинних кристалів фази α -Al, а при температурі 544 °С – евтектики (рис. 3.23, б). Збільшення швидкості охолодження до $\sim 10^4$ °С/с призводить до зміни фазового складу та фазових перетворень у сплаві (рис. 3.24).

На термограмі доевтектичного сплаву після попереднього нагріву розплаву сплаву вище лінії ліквідусу на 150 °С та охолодження зі швидкістю 10^4 °С/с зафіксовано при нагріві перетворення при температурі 164 °С, яке, можливо, пояснює розчинення фази AlCu, виявленої за результатами

рентгеноструктурного аналізу (рис. 3.25, б). Плавлення евтектики відбувається при температурі 511 °С.

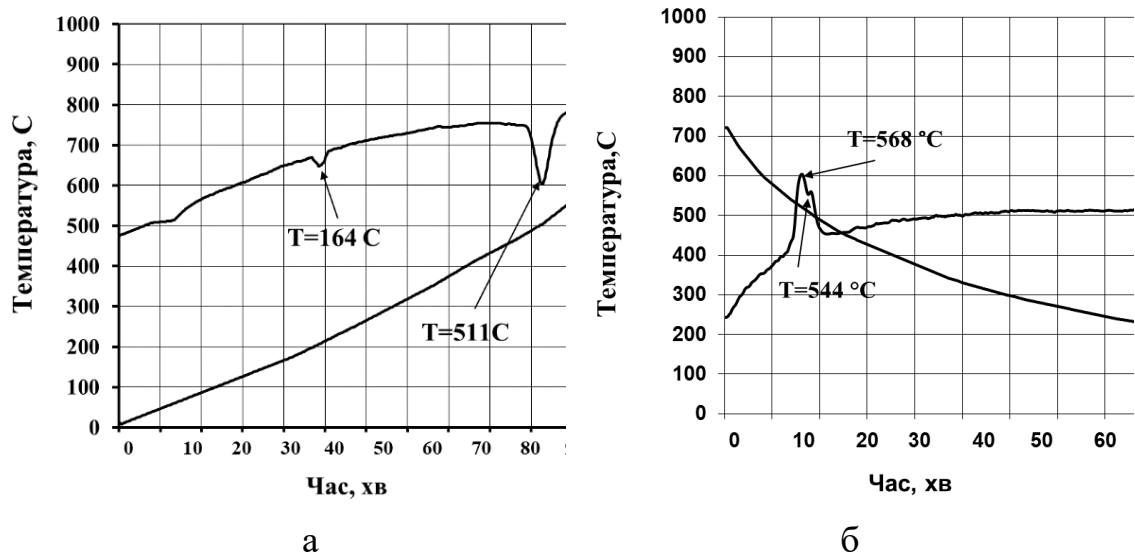


Рисунок 3.24 – Термограма сплаву з вмістом алюмінію 71,0 % мас.:

а) нагрів після охолодження зі швидкістю $10^4\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, б) охолодження зі швидкістю $2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ після нагріву сплаву до температури $727\text{ }^{\circ}\text{C}$

При цьому, на термограмі сплаву відсутнє перетворення, яке б відповідало утворенню первинних кристалів. Подальше охолодження даного сплаву призвело до фіксації температур на термограмі фазових перетворень, які відповідають діаграмі стану системи Al–Cu. При температурі $568\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається утворення первинних кристалів фази $\alpha\text{-Al}$, а при температурі $544\text{ }^{\circ}\text{C}$ – утворення евтектики (рис. 3.25). За результатами рентгенофазового аналізу сплавів заевтектичних системи Al–Cu з перегрівом на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ та подальшим охолодженням з різними швидкостями в інтервалі $\sim 10^2\text{--}10^4\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ спостерігається наявність ліній з незначною інтенсивністю, які відповідають фазі AlCu, та незначний зсув ліній твердого розчину алюмінію та фази Al_2Cu . Утворення фази AlCu, як складової евтектики $\text{AlCu}+\text{Al}_2\text{Cu}$ в сплавах системи Al–Cu, спостерігали автори роботи [215]. Незначний зсув ліній твердого розчину алюмінію на дифрактограмі можна пояснити тим, що змінюється розчинність міді в твердому розчині $\alpha\text{-Al}$ (рис. 3.25). Отриманий результат узгоджується з даними авторів [210, 214]. В роботі проведені дослідження параметру кристалічної решітки

доевтектичного сплаву з вмістом алюмінію 71,0 % мас. для алюмінію та фази Al_2Cu в залежності від температури нагріву та швидкості охолодження. За результатами досліджень, збільшення швидкості охолодження призводить до зменшення параметра решітки алюмінію (табл. 3.3). Як відомо, параметр решітки алюмінію без додаткового нагріву дорівнює $4,049 \text{ \AA}$, а фази Al_2Cu $a=6,0666 \text{ \AA}$, $c=4,87 \text{ \AA}$ [109].

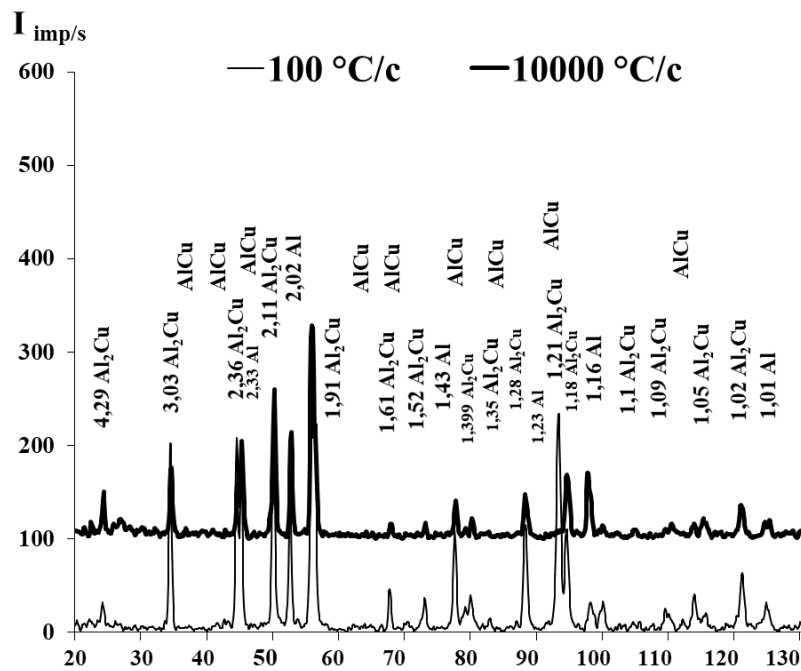


Рисунок 3.25 – Дифрактограма доевтектичного сплаву з вмістом алюмінію 71,0 % мас.

Отримані результати показали незначну зміну параметра решітки структурних складових сплавів системи Al-Cu при збільшенні швидкості охолодження, що відповідає результатам, отриманим в роботі [216–220].

Автори роботи пояснюють незначне зменшення параметру решітки при збільшенні швидкості охолодження до 10^4 °C/c утворенням пересиченого твердого розчину $\text{Al}(\text{Cu})$ [215]. Зі збільшенням температури нагріву доевтектичних сплавів відбувається зменшення об'ємної частки первинної фази – алюмінію (рис. 3.26, а). Температура нагріву доевтектичного сплаву вище від лінії ліквідусу впливає на

мікротвердість доевтектичних сплавів (рис. 3.26, б). Таким чином, додатковий нагрів доевтектичних сплавів на 150 °С призводить до збільшення числового значення мікротвердості евтектики, що узгоджується з результатами авторів [94]. Додатковий нагрів розплаву сплавів Al–Cu з вмістом міді 25,0–32,0 % мас. вище від лінії ліквідусу до 150 °С призводить до зменшення об’ємної частки первинних кристалів фази α -Al та збільшення об’ємної частки евтектики.

Таблиця 3.3 – Залежність параметру решітки алюмінію та фази Al₂Cu з вмістом алюмінію 71,0 % мас. від температури нагріву

Температура нагріву розплаву, °С	Фаза	Параметр решітки, Å	
		Швидкість охолодження, °С/с	
		10 ²	10 ⁴
50	α -Al	$a=4,0462\pm 0,0021$	$a=4,0464\pm 0,0011$
	Al ₂ Cu	$a=6,0648\pm 0,0011$	$a=6,0650\pm 0,0014$
		$c=4,8765\pm 0,0009$	$c=4,8768\pm 0,001$
150	α -Al	$a=4,0476\pm 0,0012$	$a=4,077\pm 0,0013$
	Al ₂ Cu	$a=6,0677\pm 0,0014$	$a=6,0679\pm 0,001$
		$c=4,8775\pm 0,001$	$c=4,8776\pm 0,0011$

Аналогічне явище спостерігається при охолодженні сплавів з вмістом до 10 % ат. при охолодженні з температури 1200 °С зі швидкістю 10⁵–10⁶ °С/с: утворення α -Al-твердого розчину та евтектики (α -Al+Al₂Cu), яка була розташована по границях зерен α -фази. Як зазначають автори [2], кристалізація сплавів відбувалась за метастабільною діаграмою: спостерігається розширення ділянки α -Al-твердого розчину.

Отримані в даній роботі експериментальні результати показали, що при швидкості охолодження $\sim 10^3$ – 10^4 °С/с та перегріві на 150±10 °С вище від лінії ліквідусу утворення первинних кристалів фази α -Al взагалі не відбувається. Це можна пояснити значним зменшенням кількості стабільних мікрокомплексів первинної фази в розплаві. Отримані експериментальні результати

узгоджуються з результатами, наведеними в роботах [96–98, 208]. Евтектичні сплави системи Al–Cu з вмістом міді 33 % мас., які піддавались нагріву до температур 600–750 °С та були охолоджені з різними швидкостями, мали евтектичну структуру без первинних фаз.

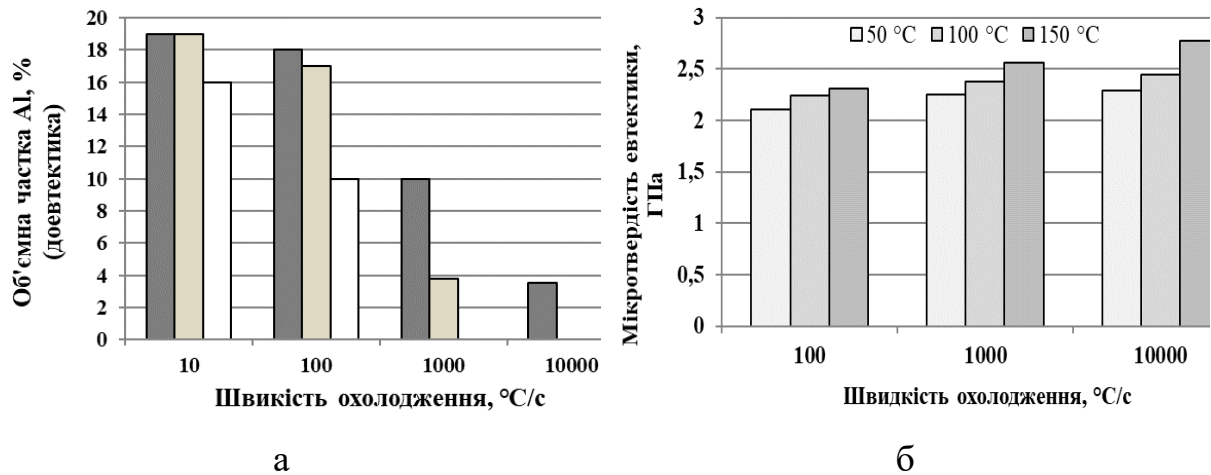


Рисунок 3.26 – Залежність: об’ємної частки первинної фази α -Al (а); мікротвердості (б) в доевтектичному сплаві з вмістом алюмінію 71,0 % мас. від швидкості охолодження та температури нагріву вище лінії ліквідусу

Для цих сплавів, перегрітих на 50 °С та охолоджених з різними швидкостями, відбулась зміна морфології евтектики у порівнянні з литим станом (рис. 3.26, 3.27). Якщо при охолодженні зі швидкістю 10^2 °С/с евтектичного сплаву після нагріву розплаву характерна пластинчаста евтектика, то при збільшенні швидкості до 10^3 – 10^4 °С/с спостерігається збільшення дисперсності та порушення регулярності евтектики. За температури нагріву на 100 ± 10 °С вище від лінії ліквідусу при збільшенні швидкості охолодження до 10^3 – 10^4 °С/с спостерігається також збільшення дисперсності евтектики. Нагрів розплаву на ~ 150 °С вище температури ліквідусу та подальше охолодження зі швидкістю $\sim 10^2$ °С/с призводить до утворення нерегулярної евтектики – частково дисперсної з ділянками регулярної (рис. 3.27, а).

Зі збільшенням швидкості охолодження до 10^3 °С/с відбувається збільшення дисперсності евтектики (рис. 3.27, б). При швидкості 10^4 °С/с подальшого

охолодження після нагріву спостерігається утворення евтектичних зерен з дрібнодисперсною морфологією всередині та частково пластинчатою по границях (рис. 3.27, в). На рис. 3.28 представлена крива диференційного термічного аналізу сплаву з вмістом міді 33,0 % мас.

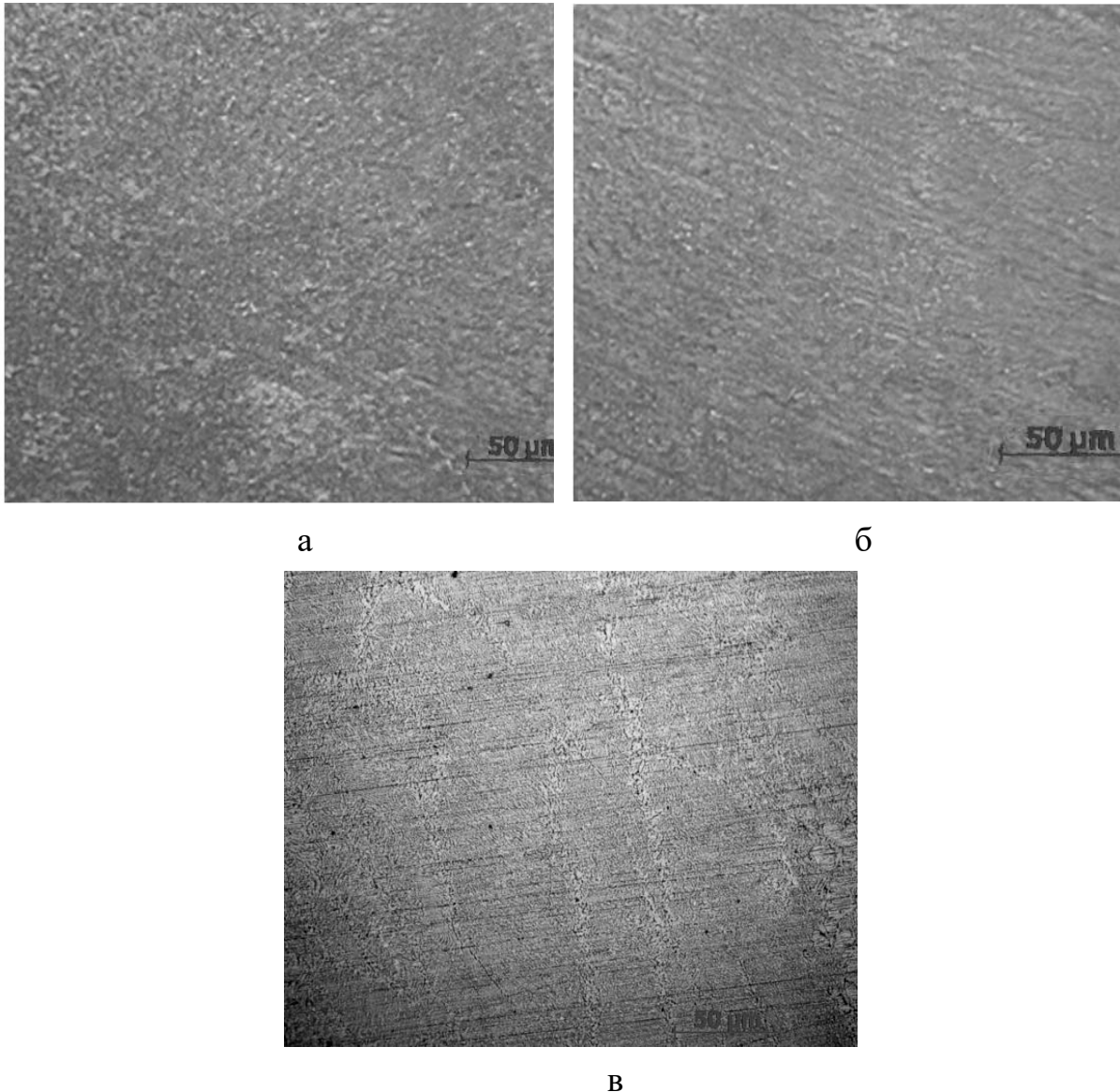


Рисунок 3.27 – Мікроструктура клину сплаву після нагріву розплаву сплаву на 150 °С вище лінії ліквідусу з вмістом алюмінію 67,0 % мас., охолодженого зі швидкістю а) 10^2 °С/с, б) 10^3 °С/с, в) 10^4 °С/с, $\times 800$

На кривих диференційного термічного аналізу сплавів з вмістом міді 33,0 % мас. при нагріві після попереднього нагріву на 150 °С вище лінії ліквідусу та подальшого охолодження зі швидкістю $\sim 10^2$ °С/с та $\sim 10^4$ °С/с було отримано

одне перетворення при температурі $543\text{ }^{\circ}\text{C}$, що відповідає плавленню евтектики (рис. 3.28, а), а після подальшого охолодження зі швидкістю $\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ на кривій диференційного термічного аналізу було зафіксоване одне перетворення при температурі $818\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.28, б).

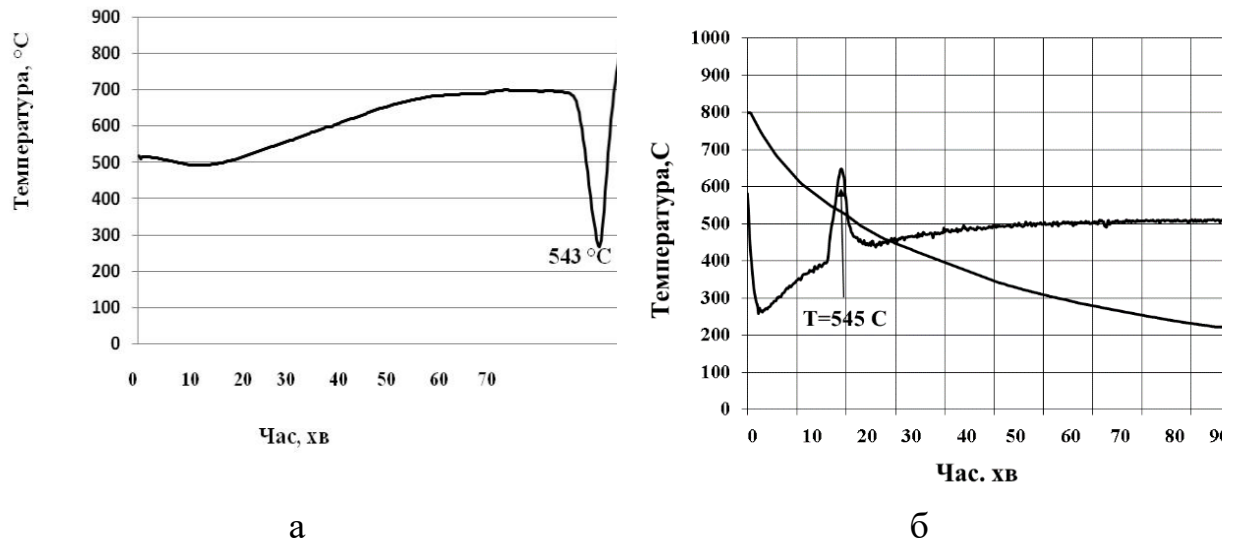


Рисунок 3.28 – Крива диференційного термічного аналізу евтектичного сплаву з вмістом міді 33,0 % мас. після нагріву на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкістю $10^4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ – нагріву (а), охолодження зі швидкістю $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ (б)

За результатами, представленими в роботах [74–79], утворення евтектики відбувається при температурі $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким чином, порівнюючи результати щодо температури утворення евтектики, отримані в даній роботі, та результати, представлені в роботах [82–83], можна дійти висновку, що утворення евтектики відбувається майже без переохолодження. Як відомо, після рівноважної кристалізації сплавів системи Al–Cu з вмістом міді 34,0–40,0 % мас. структурними складовими є евтектика Al+Al₂Cu та первинні кристали фази Al₂Cu [82–83]. Для заевтектичних сплавів з вмістом міді 34,0–40,0 % мас. нагрів на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкістю $10^2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ призводить до утворення первинних кристалів Al₂Cu та евтектики Al+Al₂Cu, що відповідає діаграмі стану системи Al–Cu [82–83]. Первинні кристали фази Al₂Cu при даній обробці мали розміри до 20–35 мкм та об’ємну частку до 25–30 %. Евтектика мала дрібнопластинчасту нерегулярну будову (рис. 3.29).

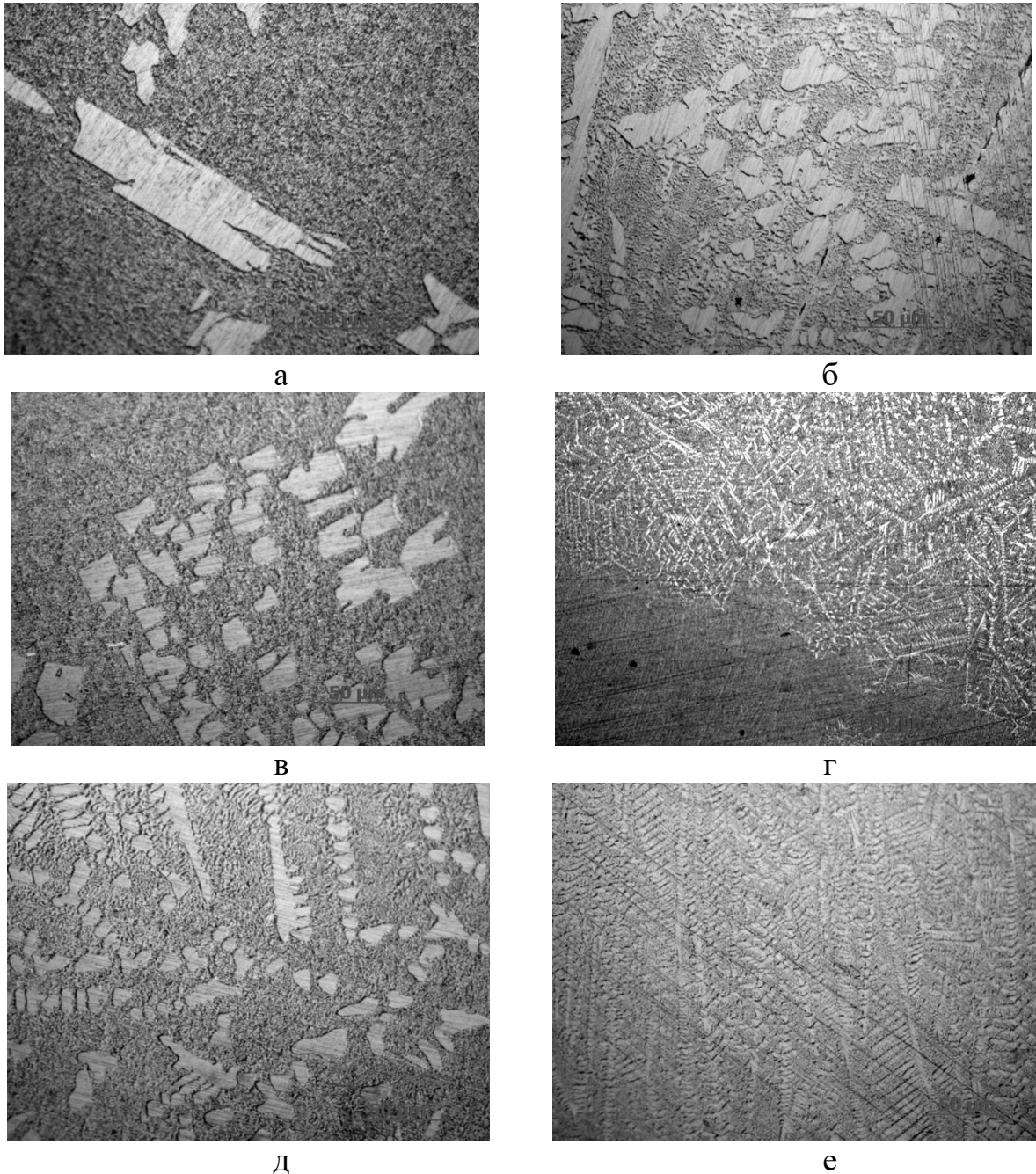


Рисунок 3.29 – Мікроструктура клину сплаву після нагріву розплаву сплаву на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу з вмістом алюмінію $63,0\text{ }\%$ мас., охолодженого зі швидкістю: $10^2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (а – товста частина клину, $\times 1000$,

б – край товстої частини клину, $\times 500$), $10^3\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (в – середина, г – край), $10^4\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (д – середина тонкої частини клину, е – край тонкої частини клину)

Біля зовнішньої поверхні клину утворюється зона, яка не містить первинні кристали Al_2Cu (рис. 3.29, а). На бічній поверхні клину в цій ділянці зменшуються розміри первинних кристалів фази Al_2Cu в порівнянні з центральною частиною клину.

Спостерігається утворення первинних кристалів фази Al_2Cu з різним розміром: від 3–16 мкм до 15–20 мкм (рис. 3.29, б). При збільшенні швидкості охолодження до 10^3 °C/c відбувається подальше зменшення розмірів первинних кристалів фази Al_2Cu (5–15 мкм) та збільшення об'ємної частки евтектики до 20–25 %. Евтектика має більш однорідну будову у порівнянні з меншою швидкістю охолодження (рис. 3.29, в). На бічній поверхні в середній частині клину спостерігається утворення зони, яка мала більш дрібнодисперсну структуру (рис. 3.29, г). За збільшення швидкості охолодження до 10^4 °C/c відбувається подальше зменшення розмірів фази Al_2Cu (5–10 мкм) та зменшення об'ємної частки (15–20 %) (рис. 3.29, д).

На краю клину, який мав швидкість охолодження 10^4 °C/c, спостерігається тільки евтектична структура з дендритами первинних кристалів фази Al_2Cu (рис. 3.29, е). Евтектика має пластинчасту дрібнодисперсну будову.

Аналогічна ситуація спостерігається при дослідженні мікроструктури після нагріву сплавів до температури на 100 °C вище лінії ліквідусу: подальше зменшення розмірів первинної фази та збільшення об'ємної частки евтектики (рис. 3.30). Слід зазначити, що мікроструктура при даній температурі нагріву мала більш рівномірний розподіл первинних кристалів та мала, окрім пластинчастої морфології евтектики, ще й стрижневу (рис. 3.30, а, б). При швидкості охолодження 10^2 °C/c спостерігається зменшення розмірів (до 20 мкм) та об'ємної частки первинних кристалів фази Al_2Cu (до 20 %) у порівнянні з попередньою обробкою. При збільшенні швидкості охолодження сплаву об'ємна частка евтектики зі стрижневою морфологією збільшувалась, а з пластинчастою – зменшувалась (рис. 3.30, в, г). Крім цього, відбувається подальше зменшення розмірів (до 10–12 мкм) та об'ємної частки первинних кристалів Al_2Cu (до 10–12 %) (рис. 3.30, в).

На краю клину, в середній частині, спостерігається утворення дендритів первинних кристалів Al_2Cu в евтектиці з дрібнодисперсною морфологією (рис. 3.30, г).

При охолодженні заевтектичних сплавів зі швидкістю 10^4 °C/c спостерігається утворення евтектики з більшою дисперсністю та майже повне пригнічення утворення первинних кристалів Al_2Cu (рис. 3.30, е).

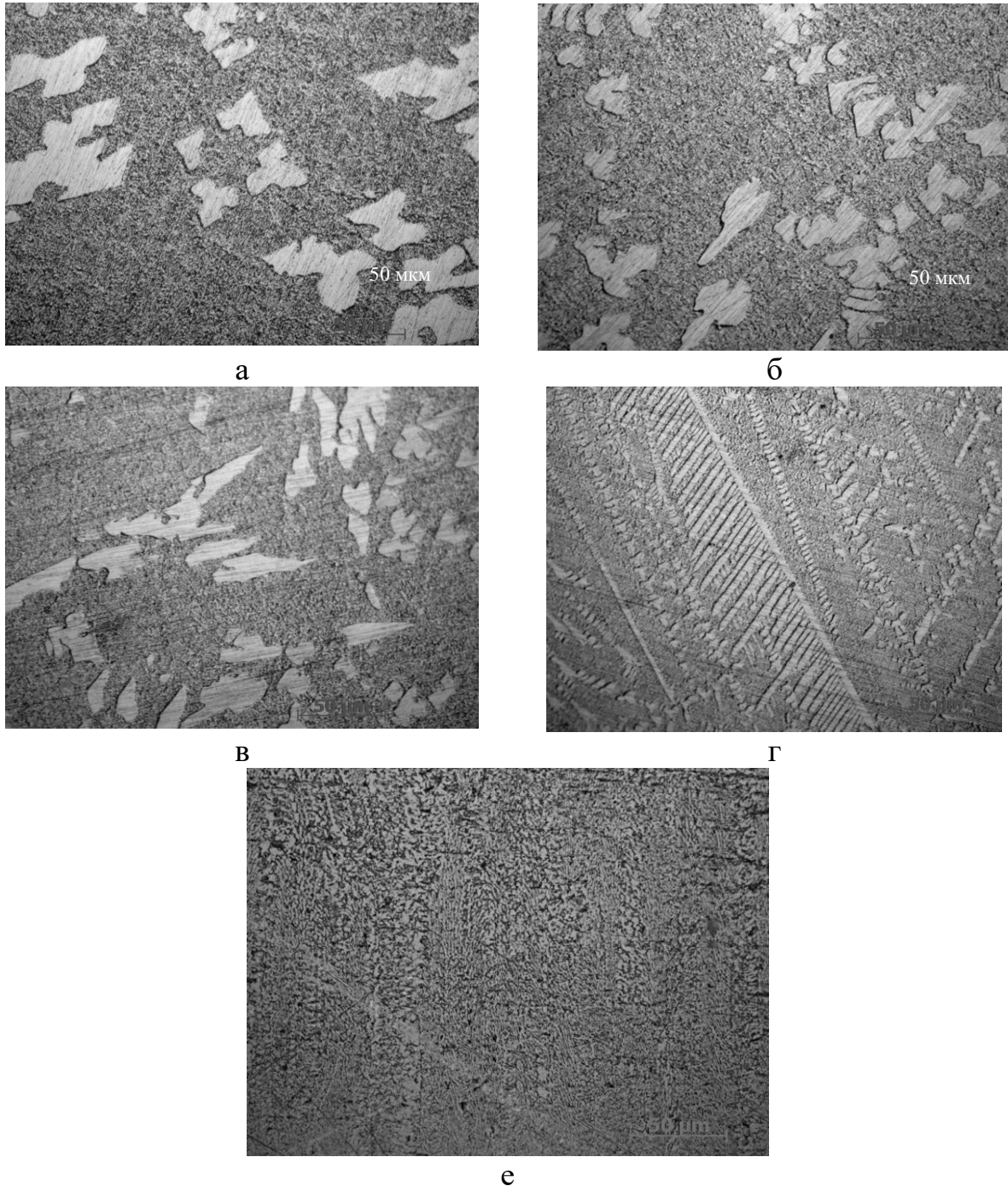


Рисунок 3.30 – Мікроструктура клину сплаву після нагріву розплаву сплаву на 100 °C вище лінії ліквідусу з вмістом алюмінію $63,0$ % мас., охолодженого зі швидкістю: 10^2 °C/c (а – товста частина клину, $\times 1000$, б – край товстої частини клину, $\times 500$), 10^3 °C/c (в – середина, г – край), 10^4 °C/c (е – край клину), $\times 800$

Подальше збільшення температури нагріву розплаву сплавів до 150 °С та охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с супроводжується значним зменшенням розмірів (10–12 мкм) та об'ємної частки первинних кристалів (до 10–15 %) (рис. 3.31, а).

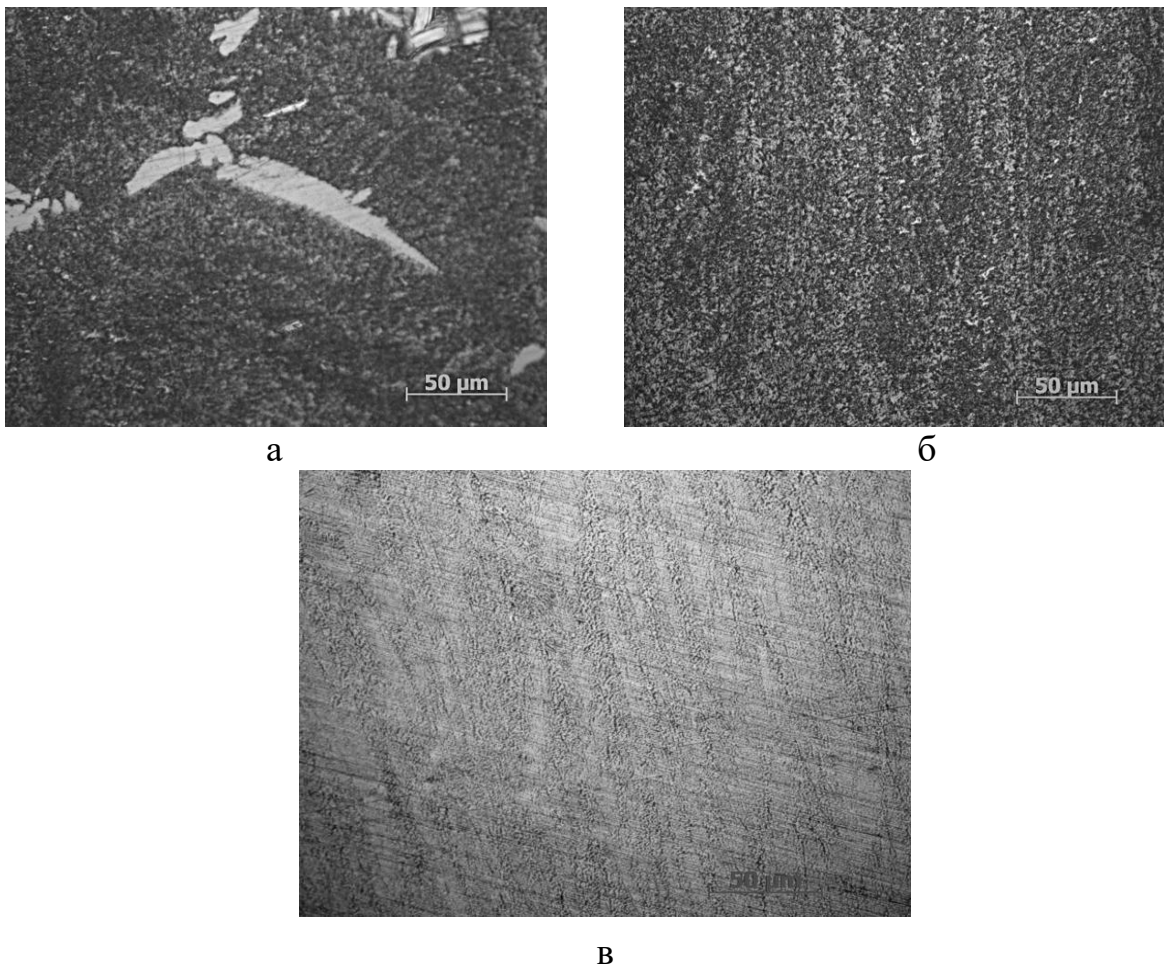


Рисунок 3.31 – Мікроструктура клину сплаву після нагріву розплаву сплаву на 150 °С вище лінії ліквідусу з вмістом алюмінію 63,0 % мас., охолодженого зі швидкістю: а) 10^2 °С/с, б) 10^3 °С/с, в) 10^4 °С/с, $\times 800$

Евтектика має нерегулярну будову. При збільшенні швидкості охолодження до 10^2 °С/с спостерігається значне зменшення об'ємної частки первинних кристалів (до 5–7 %) та порушення дендритної будови.

Для даних сплавів вже при швидкості охолодження 10^3 °С/с відбувається повне пригнічення утворення первинних кристалів фази Al_2Cu (рис. 3.30, б).

Збільшення швидкості охолодження до 10^4 °C/c призводить до утворення більш однорідної дрібнодисперсної евтектики, в якій відсутні включення первинних кристалів (рис. 3.31, в, г).

Слід зазначити, що зерна з евтектикою мали витягнуту форму та в середині зерен евтектика мала дрібнодисперсну будову, а границі зерен – нерегулярну пластинчасту будову (рис. 3.31, г) та були виявлені окремі мікровключення. На основі мікроструктурного аналізу дані включення не були ідентифіковані.

На рис. 3.32 наведений вплив додаткового нагріву вище лінії ліквідусу на фазовий склад дослідних сплавів.

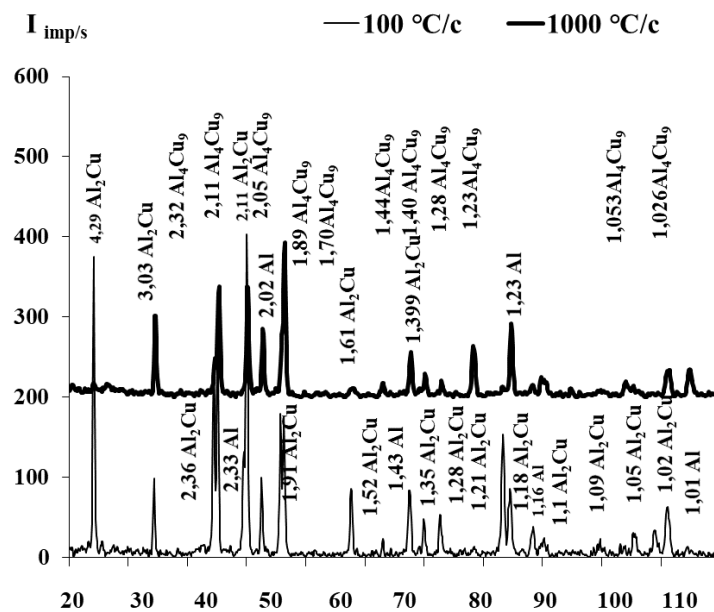


Рисунок 3.32 – Дифрактограма заевтектичного сплаву з вмістом алюмінію 63,0 % мас.

При збільшенні швидкості охолодження до 10^4 °C/c на кривих дифрактограми відбувається незначний зсув ліній алюмінію та фази Al_2Cu та виявлена наявність ліній, які відповідають мікрovidіленням фази Al_4Cu_9 , що було зафіксовано за результатами мікроструктурного аналізу (рис. 3.32). Отримані результати можна пояснити тим, що відбувається пригнічення процесу утворення первинних фаз за рахунок збільшення об'ємної частки евтектики, а також зміною розчинності міді в алюмінії та алюмінію в фазі Al_2Cu . Для

заевтектичного сплаву, нагрітого на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу та охолодженого зі швидкістю $10^2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$, на термограмі при нагріві зі швидкістю $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ спостерігається два перетворення (рис. 3.33, а).

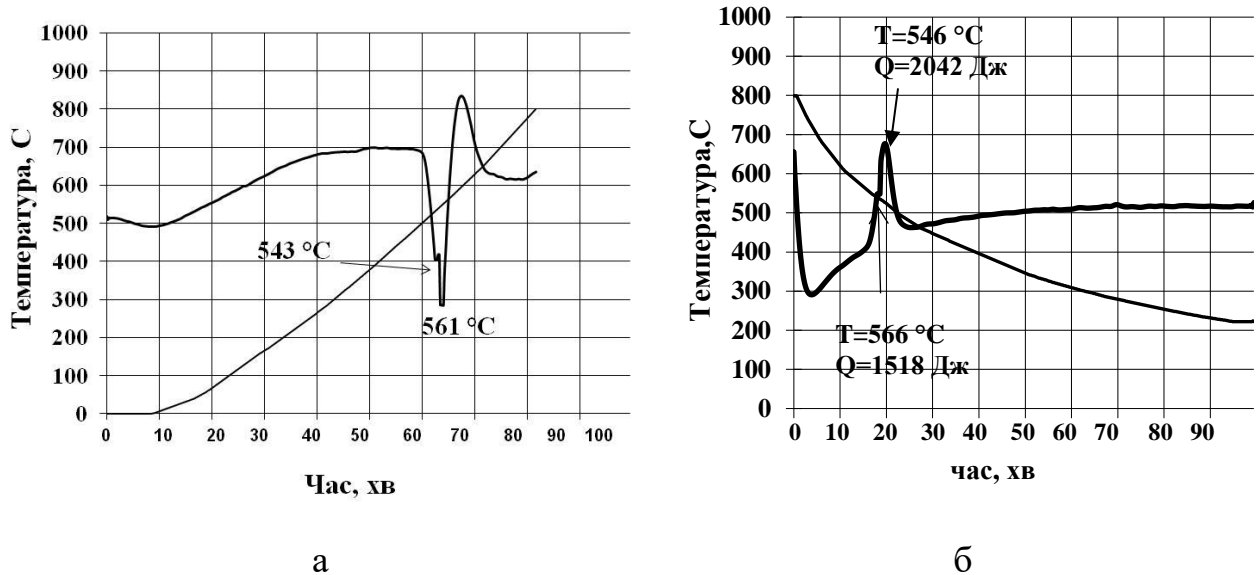


Рисунок 3.33 – Термограма сплаву з вмістом алюмінію 63,0 %, нагрітого на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу та охолодженого зі швидкістю $10^2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$

Перше перетворення відбулося за температури $543\text{ }^{\circ}\text{C}$ та відповідає плавленню евтектики. Друге – за температури $561\text{ }^{\circ}\text{C}$ – плавленню первинних кристалів фази Al_2Cu (рис. 3.33, а). Зафіксовані фазові перетворення за результатами диференційного термічного аналізу відповідають діаграмі стану сплавів системи $\text{Al}-\text{Cu}$ [73–74]. Подальше охолодження цього зразку показало на термограмі, що утворення первинних кристалів фази Al_2Cu відбулося при температурі $566\text{ }^{\circ}\text{C}$ з виділенням 1518 Дж теплоти, а друге – при температурі $546\text{ }^{\circ}\text{C}$ та відповідає утворенню евтектики (рис. 3.33, б). За результатами, наведеними в роботах [2, 26–28], температура утворення фази Al_2Cu в результаті кристалізації становить $570\text{ }^{\circ}\text{C}$, а евтектики $548\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким чином, переохолодження евтектики майже немає, а первинних кристалів фази Al_2Cu – $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. При нагріванні заевтектичного сплаву з вмістом алюмінію 63,0 %, нагрітого на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу та охолодженого зі швидкістю $10^4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$, перше перетворення спостерігається на термограмі при температурі $458\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Можна припустити, що це перетворення відповідає виділенню фази Al_4Cu_9 , що підтверджують результати рентгеноструктурного аналізу. Друге перетворення при температурі $543\text{ }^\circ\text{C}$ – плавленню евтектики (рис. 3.34, а).

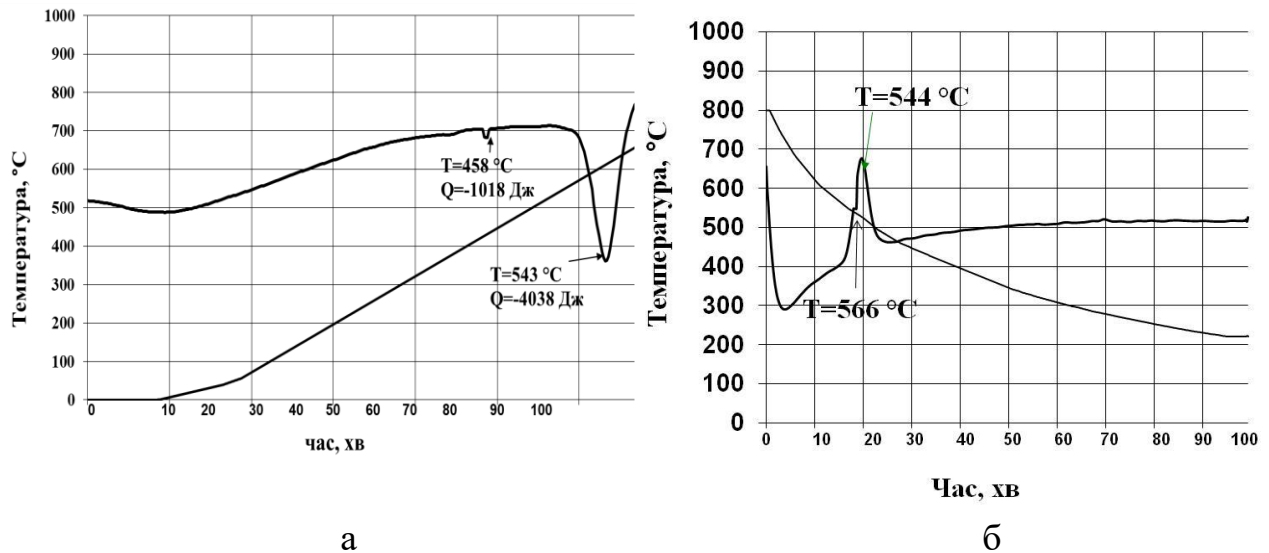


Рисунок 3.34 – Термограма сплаву з вмістом алюмінію 63,0 %, нагрітого на $150\text{ }^\circ\text{C}$ вище лінії ліквідусу та охолодженого зі швидкістю $10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$

Після нагріву до $600\text{ }^\circ\text{C}$ та подальшого охолодження цього зразку зі швидкістю $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$ на термограмі було утворення первинних кристалів фази Al_2Cu при температурі $566\text{ }^\circ\text{C}$ та евтектики при температурі $546\text{ }^\circ\text{C}$, що узгоджується з даними діаграми стану системи $Al-Cu$ (рис. 3.34, б). Таким чином, нагрів зразків, що було перегріті на $150\text{ }^\circ\text{C}$ вище лінії ліквідусу та потім охолоджені зі швидкістю $10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$, призвів до отримання після охолодження структури, яка відповідає діаграмі стану сплавів $Al-Cu$. Отже, додатковий нагрів розплаву на температуру на $150\text{ }^\circ\text{C}$ впливає на фазові перетворення при кристалізації та пригнічує процес утворення первинних кристалів фази Al_2Cu (рис. 3.35, а). З рис. 3.35, б видно, що збільшення температури попереднього нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості подальшого охолодження призводить до збільшення числового значення мікротвердості сплавів, що узгоджується з результатами авторів [192–194], які пояснюють отриманий результат тим, що відбувається дисперсне зміцнення за рахунок крихкої, але міцної фази Al_2Cu .

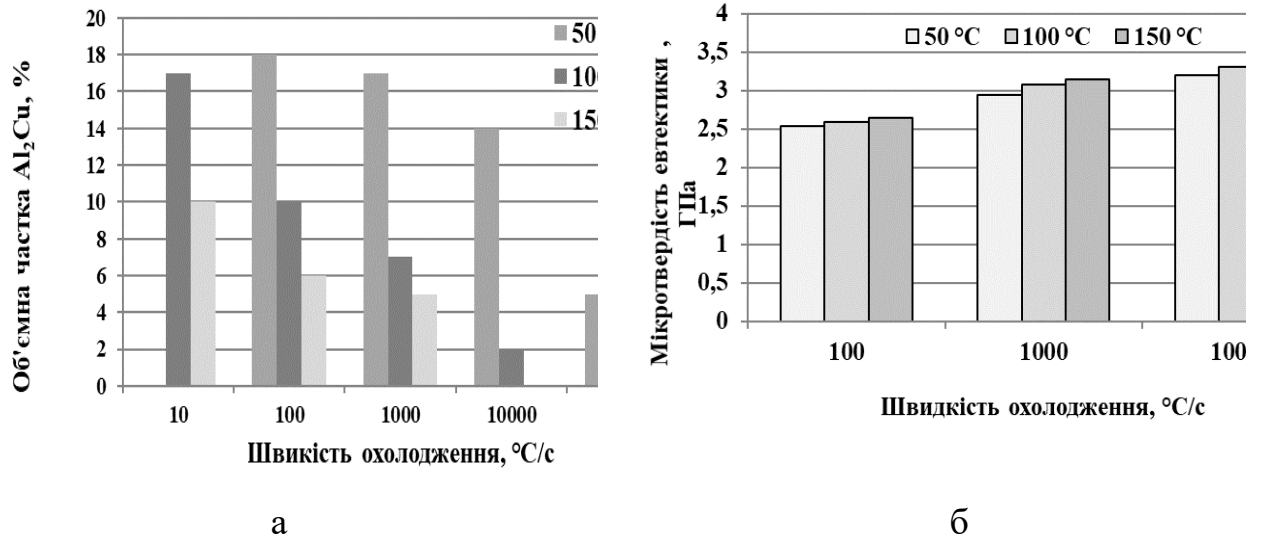


Рисунок 3.35 – Залежність об'ємної частки первинних кристалів Al_2Cu (а) та мікротвердості евтектики заевтектичного сплаву з вмістом алюмінію 63,0 % мас. від швидкості охолодження та температури нагріву вище лінії ліквідусу

Отже, додатковий нагрів доевтектичних та заевтектичних сплавів системи Al – Cu вище лінії ліквідусу на 50–100 °C та подальше охолодження призводить до зменшення об'ємної частки первинних кристалів та збільшення об'ємної частки евтектики.

Показано, що для отримання однорідного розплаву, в якому відсутні будь-які стійкі мікрокомплекси, треба виконати додатковий нагрів розплаву на 100–150 °C вище лінії ліквідусу в залежності від вмісту міді в сплаві. За нагріву сплавів розплаву до 200 °C відбувається пригнічення процесу утворення первинних кристалів фази α -Al в доевтектичних сплавах та фази Al_2Cu в заевтектичних сплавах, відповідно. Отримані в даній роботі результати добре узгоджуються з результатами робіт, в яких представлена залежність від температури в'язкості розплавів Al–Cu [102], густини розплаву [204], структурних параметрів сплавів [103, 210, 213]. Важливим показником впливу температури нагріву на фізичні властивості сплавів є зносостійкість та мікротвердість (табл. 3.4).

Наразі відомі дані щодо корозійної стійкості алюмінію та його сплавів [218]. Корозійні випробування доевтектичних та заевтектичних сплавів після

нагріву розплаву на 100–150 °С вище лінії ліквідусу та швидкого охолодження в кислотних та лужних середовищах показали, що швидкість корозії у них нижча у порівнянні з зразками без обробки в рідкому стані (табл. 3.5).

Таблиця 3.4 – Залежність мікрокрихкості та відносної зносостійкості доевтектичного та заевтектичного сплавів Al–Cu від температури нагріву зразків

Вміст алюмінію в сплаві, % мас.	Температура нагріву сплаву, °С	Швидкість охолодження, °С/с					
		10 ²		10 ³		10 ⁴	
		Мікро- крихкість евтектики	Відносна зносостійкість $\Delta m_{\text{ет}}/\Delta m_{\text{зразка}}$, %	Мікро- крихкіст ь евтектик и	Відносна зносостійкіст ь $\Delta m_{\text{ет}}/\Delta m_{\text{зразка}}$, %	Мікро- крихкіст ь евтектик и	Відносна знос- стійкість $\Delta m_{\text{ет}}/\Delta m_{\text{зразк}}$ а, %
71,0	550	2,36	1,05	-	-	-	-
	600	2,13	1,2	2,03	1,42	1,78	1,62
	650	2,08	1,67	1,87	1,73	1,43	1,79
	700	2,04	1,87	1,84	1,98	1,15	2,26
64,0	550	2,89					
	600	2,77	1,38	2,43	1,51	2,23	1,63
	650	2,31	1,64	2,13	1,89	1,43	2,14
	700	2,11	1,97	1,98	2,25	1,22	2,36

У розчині кислот HNO₃ та H₂SO₄ корозійна стійкість доевтектичних та заевтектичних сплавів вища, ніж в розчинах NaOH, що співпадає з результатами інших авторів, які досліджували швидкість корозії для алюмінію та його сплавів [218].

Отже, нагрів на 100–150 °С сплавів вище лінії ліквідусу та подальше охолодження зменшує швидкість корозії в азотній та сірчаній кислотах до 30–45 % у порівнянні з зразками без додаткового нагріву (табл. 3.5).

Аналіз результатів показав, що для збільшення однорідності структури доевтектичних та заевтектичних сплавів системи Al–Cu, необхідно виконати додатковий нагрів розплаву сплавів на 150 °С вище лінії ліквідусу в залежності від вмісту міді в сплаві. Крім цього, слід зазначити, що додатковий нагрів сплавів покращує фізичні та хімічні властивості сплавів системи Al–Cu.

Таким чином, мікроструктура доєвтектичного сплаву з вмістом алюмінію 71,0 % мас. після нагріву до температури, яка до 100 °С вище за температуру лінії ліквідусу, та подальшого охолодження з різними швидкостями охолодження (10^2 – 10^4 °С/с) показала, що структура складається з первинних дендритів алюмінію та евтектики Al+Al₂Cu. Аналіз отриманих результатів показав, що збільшення температури нагріву вище лінії ліквідусу сприяє зменшенню об'ємної частки первинної фази.

Таблиця 3.5 – Залежність швидкості корозії зразків доєвтектичного та заєвтектичного сплавів Al–Cu від температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження

Вміст алюмінію в сплаві, % мас.	Температура нагріву сплаву, °С	Швидкість охолодження, °С/с								
		10^2			10^3			10^4		
		1 н NaOH (г/м ² ·год)	1 н H ₂ SO ₄ (г/м ² ·год)	1 н HNO ₃ (г/м ² ·год)	1 н NaOH (г/м ² ·год)	1 н H ₂ SO ₄ (г/м ² ·год)	1 н HNO ₃ (г/м ² ·год)	1 н NaOH (г/м ² ·год)	1 н H ₂ SO ₄ (г/м ² ·год)	1 н HNO ₃ (г/м ² ·год)
71, 0	550	28,70	5,16	9,44	–	–	–	–	–	–
	600	8,37	5,34	9,13	8,02	5,23	9,04	7,69	4,58	8,34
	650	5,63	6,18	8,26	4,35	6,04	7,89	6,32	3,85	7,16
	700	1,29	6,85	7,42	1,24	6,35	6,54	5,54	1,04	6,43
64, 0	550	25,92	7,72	24,4						
	600	15,36	6,35	17,64	13,13	5,84	15,38	12,35	5,43	14,38
	650	8,89	4,87	10,48	8,61	4,52	9,87	8,45	4,19	8,15
	700	3,33	3,29	5,51	3,12	3,14	5,23	2,87	2,97	4,97

При збільшенні швидкості охолодження зменшується об'ємна частина первинних дендритів алюмінію та збільшується об'ємна частина та диференціювання евтектики. Додатковий нагрів доєвтектичного сплаву на 100 °С та швидке охолодження ($\sim 10^4$ °С/с) збільшує дисперсність евтектики та призводить до майже повного пригнічення первинних кристалів фази α -Al.

Збільшення нагріву розплаву на 150 °С та охолодження зі швидкістю 10³ °С/с дало змогу отримати майже повністю евтектичні структури. Диференційний термічний аналіз показав, що для цих сплавів при швидкості охолодження 10² °С/с відбувається два фазових перетворення, які відповідають діаграмі стану системи Al–Cu. Для зразків, охолоджених з більшою швидкістю (10⁴ °С/с), на кривій диференційного термічного аналізу було зафіксовано одне фазове перетворення – утворення евтектики. Для заевтектичних сплавів додатковий нагрів розплаву до 100 °С вище лінії ліквідусу сприяє зменшенню об’ємної частки первинних кристалів фази Al₂Cu та збільшенню об’ємної частки евтектики. При швидкості охолодження 10⁴ °С/с відбувається майже повне пригнічення утворення первинних фаз Al₂Cu. Для отримання розплаву доевтектичних та заевтектичних сплавів системи Al–Cu, в яких відбудеться значне зменшення мікронеоднорідної структури у вигляді мікроділянок з ближнім порядком, необхідно нагріти на 150 °С вище лінії ліквідусу в залежності від вмісту міді в сплаві. Автори робіт [219] вказують, що в розплаві можливе утворення мікрокомплексів двох видів (AlCu та AlCu₂) в широкому діапазоні температур, та мікрокомплекси AlCu₂ набагато стійкіші за AlCu, що узгоджується з результатами, отриманими в даній роботі.

Отримані в даній роботі результати щодо впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу на 150 °С сплавів системи Al–Cu можуть бути використані при відливанні невеликих деталей нескладної конфігурації (арматура, кронштейни тощо), які експлуатують за середніх навантажень і температур до 150–170 °С. Таким чином, запропонований в даній роботі підхід щодо збільшення термодинамічної стійкості розплаву може бути використаний для будь-якої з бінарних систем.

3.3. Вплив нагріву розплаву та швидкості охолодження на структурний стан сплавів системи Pb–Sb

Сплави системи Pb–Sb відносяться до діаграм першого типу, в яких обмежена розчинність у твердому стані та не утворюються хімічні сполуки [106]. Як відомо, у сплавах Pb–Sb при вмісті сурми 17,2 % ат. та температурі

$T_E=(252,3\pm 0,5)$ °C відбувається утворення евтектики $L= Pb+Sb$ [220–224]. Наразі відомо, що при температурах, що перевищують температуру кристалізації в розплавах металів та сплавів, спостерігається мікроконцентраційна неоднорідність [208]. Одним із методів визначення наявності мікрокомплексів в розплаві є визначення в'язкості розплаву в залежності від вмісту елементів та температури нагріву [103].

Відомі дослідження залежності в'язкості сплавів Pb–Sb від температури не мають однозначних результатів. За результатами, наведеними авторами [90], при нагріві сплаву Pb–Sb з вмістом сурми 10,8 % мас. до температури 350 °C в'язкість склала 1,7 Па·с, а авторів [121] – 2,5 Па·с, а при збільшенні температури до 550 °C в'язкість сплавів зменшується до 1,0 Па·с [222]. Автори роботи [106] вказують, що при вмісті сурми 28 % мас. спостерігають зменшення в'язкості сплаву при температурі 292 °C, що пов'язують зі зменшенням або відсутністю в розплаві утворення стійких мікрокомплексів.

Отже, метою даної роботи було дослідити структурні властивості сплавів Pb–Sb в залежності від температури нагріву розплаву вище лінії ліквідусу, швидкості охолодження. Доевтектичні сплави мають наступну структуру: первинні дендрити та нерегулярну евтектику, що складається з свинцю та сурми; заевтектичні – первинні кристали сурми та евтектику. Морфологія евтектики в евтектичних сплавах системи Pb–Sb має майже регулярну структуру (рис. 3.36, а). За результатами диференційного термічного аналізу температура утворення евтектики становила 251 °C при вмісті сурми 13,0 % мас. (рис. 3.36, б). За відомими результатами [107–109] відповідно до діаграми стану сплавів системи Pb–Sb евтектичне перетворення відбувається при температурі 524 °C.

На кривій диференційного термічного аналізу в інтервалі температур 398–427 °C у рідкому стані евтектичного сплаву спостерігається незначний тепловий ефект, який свідчить про зміну структури в рідкому стані (рис. 3.36, б).

Для визначення впливу нагріву вище лінії ліквідусу на формування структури сплавів, охолоджених з різними швидкостями, зразки сплавів Pb–Sb нагрівали до температури на 247–427 °C та виливали в клиновидні форми.

Доевтектичні сплави з вмістом сурми менш ніж 17,2 % ат., нагріті до температури ліквідусу та охолоджені з швидкостями 10^2 – 10^4 °C/c, не мали суттєвих змін в структурі сплавів. Нагрів сплаву з вмістом сурми 11,2 % мас. на 50 °C вище лінії ліквідусу (575 K) та охолодження зі швидкістю $\sim 10^2$ °C/c призводить до зменшення об'ємної частки первинних кристалів свинцю до 7 % (без нагріву розплаву при даній швидкості охолодження об'ємна частка свинцю становить 11 % відповідно до діаграми стану сплавів системи Pb–Sb) та збільшення об'ємної частки евтектики (рис. 3.36, а). Охолодження зі швидкістю $\sim 10^3$ °C/c призвело до зменшення об'ємної частки та розмірів первинної фази (до 4 %).

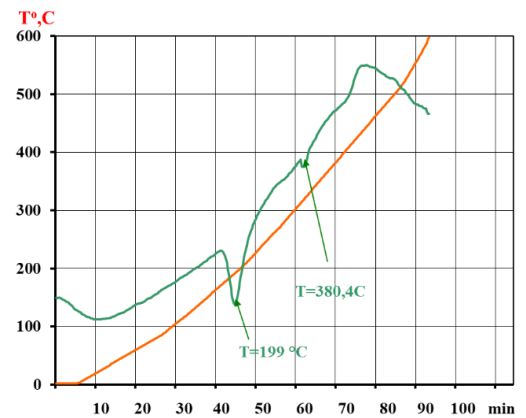
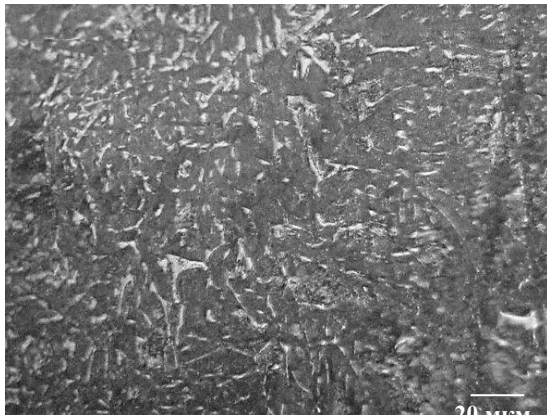
Збільшення швидкості охолодження розплаву до $\sim 10^4$ °C/c супроводжується пригніченням формування первинних кристалів свинцю та утворенням неоднорідної за морфологією евтектики (рис. 3.36, б).

Евтектика мала частково дрібнодисперсну суміш та пластинчасту морфологію. В доевтектичному сплаві (вміст сурми 11,2 % мас.), який був нагрітий вище лінії ліквідусу на 100 °C, спостерігається формування первинних кристалів свинцю в евтектиці (рис. 3.37). При швидкості охолодження сплавів 10^2 °C/c відбувається формування первинних кристалів свинцю розміром (7–12 мкм) та зменшення їх об'ємної частки у порівнянні зі зразками з таким самим вмістом сурми, які охолоджені з більшими швидкостями охолодження та мали меншу температуру нагріву вище лінії ліквідусу.

Збільшення швидкості охолодження до 10^3 °C/c призводить до формування більш неоднорідних за розміром первинних кристалів свинцю (3–5 мкм). Евтектика має більшу дисперсність в порівнянні з зразками, які були охолоджені з меншою швидкістю.

В ділянці клину, охолодженій зі швидкістю 10^4 °C/c, спостерігається збільшення дисперсності евтектики та зменшення об'ємної частки первинних кристалів свинцю. Збільшення температури нагріву сплаву з вмістом сурми 11,2 % мас. на 150 °C (до 407 °C) вище лінії ліквідусу та подальше охолодження зі швидкістю 10^2 °C/c призводить до подальшого зменшення об'ємної частки (до

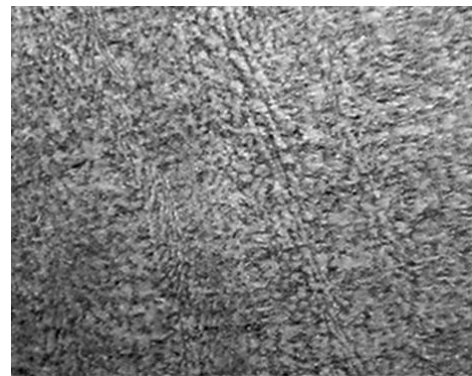
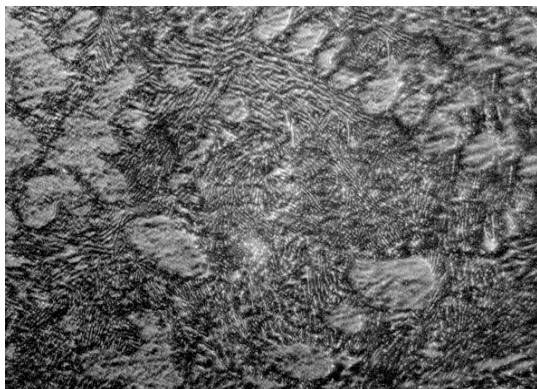
5 %) та розмірів первинних (8–10 мкм) кристалів свинцю (рис. 3.38, а). При цьому спостерігається утворення більш рівномірної за морфологією евтектики.



а

б

Рисунок 3.36 – Мікроструктура (а) та крива диференційного термічного аналізу (б) сплаву Pb–Sb з вмістом сурми 13,0 % мас.



а

б

Рисунок 3.37 – Мікроструктура сплаву Pb–Sb з вмістом сурми 11,2 % мас., нагрітого до температури 352 °C та охолодженого зі швидкістю:

а) 10^2 °C/c, $\times 500$; б) 10^4 °C/c, $\times 1000$

Мікроструктура середньої частини клину (швидкість охолодження 10^3 °C/c) представлена евтектикою з первинними кристалами свинцю (4–7 мкм), об'ємна частка яких значно зменшилась (до 2 %) (рис. 3.38, б). Збільшення швидкості охолодження до 10^4 °C/c призводить до пригнічення первинних кристалів та утворення більш однорідної за морфологією евтектики (рис. 3.38, в).

Для тонкої частини клину, яка була охолоджена зі швидкістю 10^4 °C/c, характерне утворення квазіевтектики з більш однорідною морфологією (рис. 3.38, г).

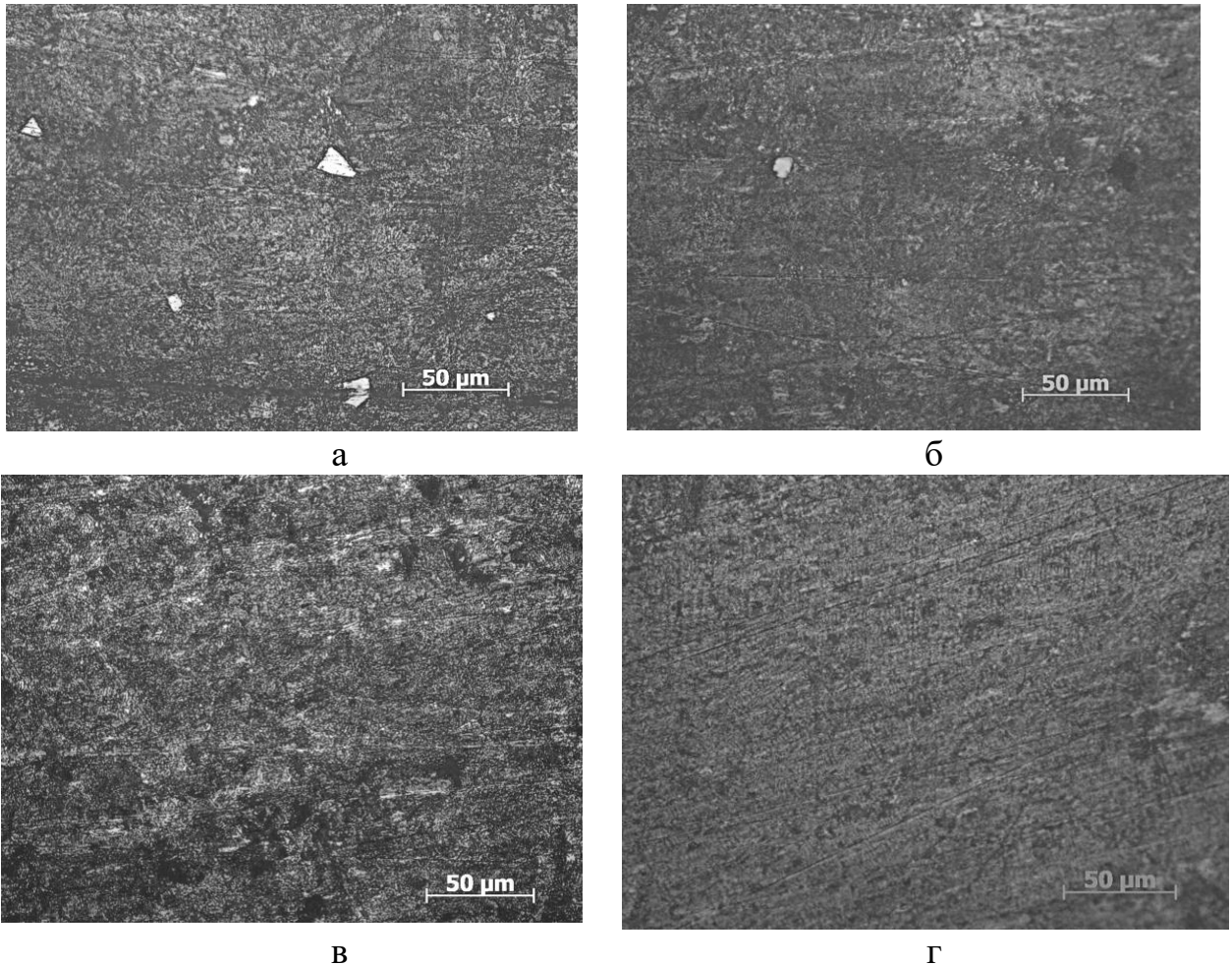


Рисунок 3.38 – Мікроструктура сплаву Pb–Sb з вмістом сурми 11,2 % мас., нагрітого до температури 407 °C та охолодженого зі швидкістю:

а) 10^2 °C/c, $\times 500$, б) 10^3 °C/c, в) 10^4 °C/c, $\times 1000$, г) тонкий кінець клину

Таким чином, температура нагріву розплаву вище лінії ліквідусу впливає на формування структурних складових. Збільшення температури нагріву доевтектичних сплавів Pb–Sb не призводить до формування метастабільних фаз, але пригнічує утворення первинних кристалів свинцю та збільшує об'ємну частку евтектики в доевтектичних сплавах. Результати рентгеноструктурного аналізу для доевтектичного сплаву системи Pb–Sb наведені на рис. 3.39.

Результати рентгенофазового аналізу сплавів показали, що в доевтектичному сплаві Pb–Sb при вмісті сурми 11,2 % мас. спостерігали незначний зсув на лініях дифрактограми в бік менших кутів (рис. 3.39).

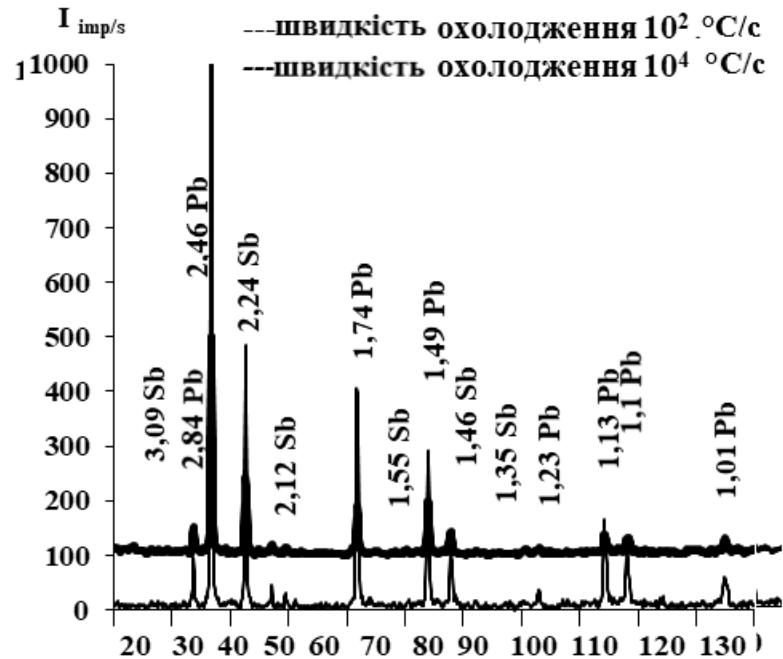


Рисунок 3.39 – Дифрактограма сплавів: вміст сурми 11,2 % мас.

Відповідно до результатів, наданих в роботі [99], максимальна розчинність сурми 3,5 % мас. в свинці спостерігається при евтектичній температурі 251 °С. Таким чином, в результаті нагріву вище лінії ліквідусу та охолодження при кристалізації зі швидкостями 10^2 – 10^4 °С/с збільшує розчинність сурми в свинці (рис. 3.39). Структурними складовими заевтектичних сплавів системи Pb–Sb є первинні кристали сурми та евтектика, складовими якої є сурма та свинець. При охолодженні з різними швидкостями заевтектичних сплавів системи Pb–Sb після нагріву до температури 277 °С та 327 °С та подальшого охолодження зі швидкостями при кристалізації 10^2 – 10^4 °С/с майже не відбулось значної зміни структури сплаву.

Після нагріву розплаву вище лінії ліквідусу на 100 °С та подальшого охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с товстої частини клину заевтектичного сплаву

(з вмістом 15 % мас. сурми) спостерігається виділення первинних кристалів сурми розміром 15–20 мкм та об'ємною часткою 15–18 % в евтектиці, яка має нерегулярну морфологію (рис. 3.40, а). Збільшення швидкості охолодження до 10^3 °C/с супроводжується зменшенням об'ємної частки (до 13 %) та розмірів первинної фази до 10–12 мкм (рис. 3.40, б).

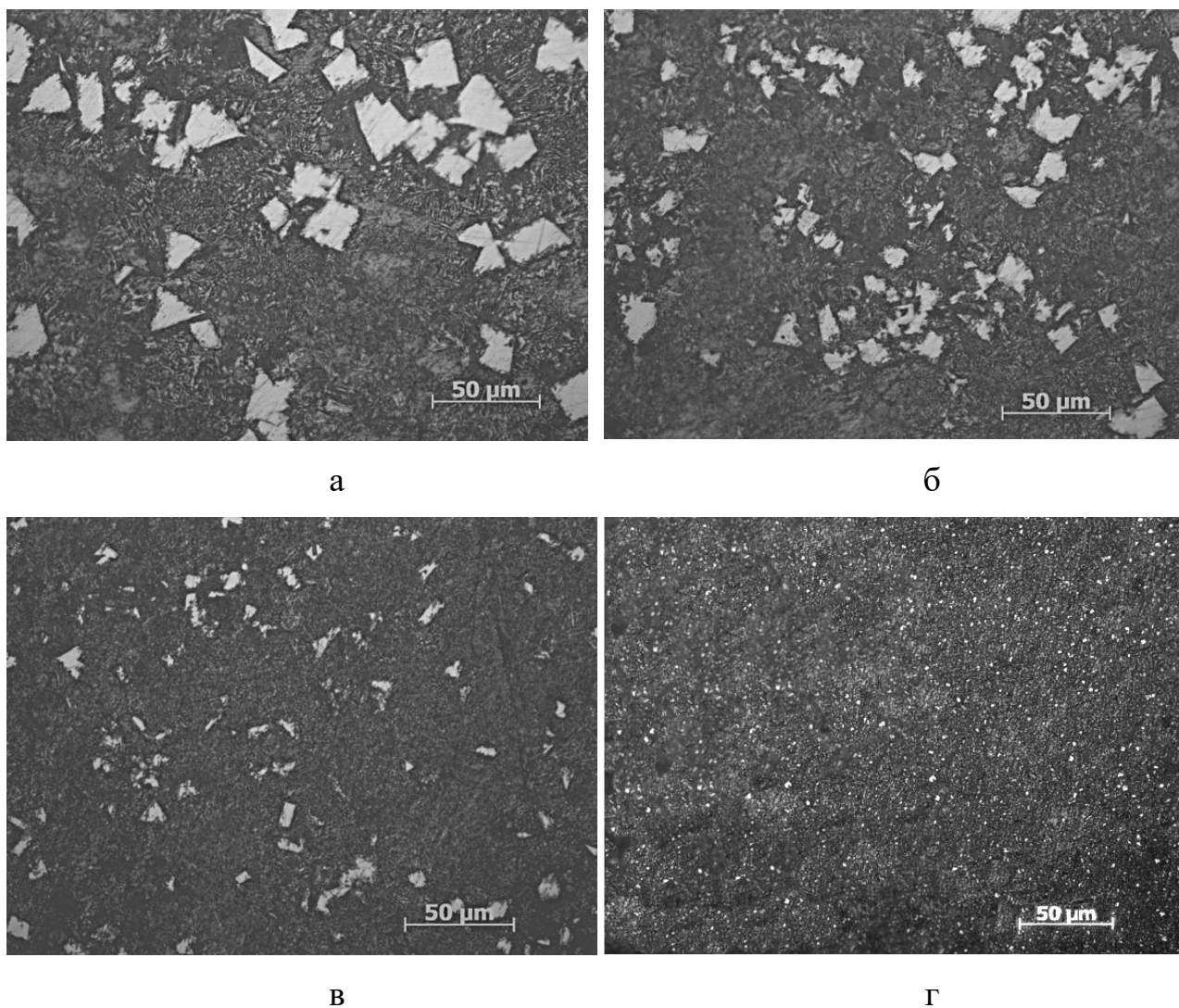


Рисунок 3.40 – Мікроструктура сплаву Pb–Sb з вмістом сурми 15,0 % мас. після нагріву на 100 °C вище лінії ліквідусу та охолодженого зі швидкістю:

а) 10^2 °C/с, $\times 500$, б) 10^3 °C/с, в) 10^4 °C/с, $\times 1000$, г) тонкий кінець клину

Підвищення швидкості охолодження до 10^4 °C/с пришвидшує процес пригнічення утворення первинної фази (сурми) (рис. 3.40, в). Спостерігається

подальше зменшення розмірів первинних кристалів до 10 мкм та об'ємної частки до 10 %.

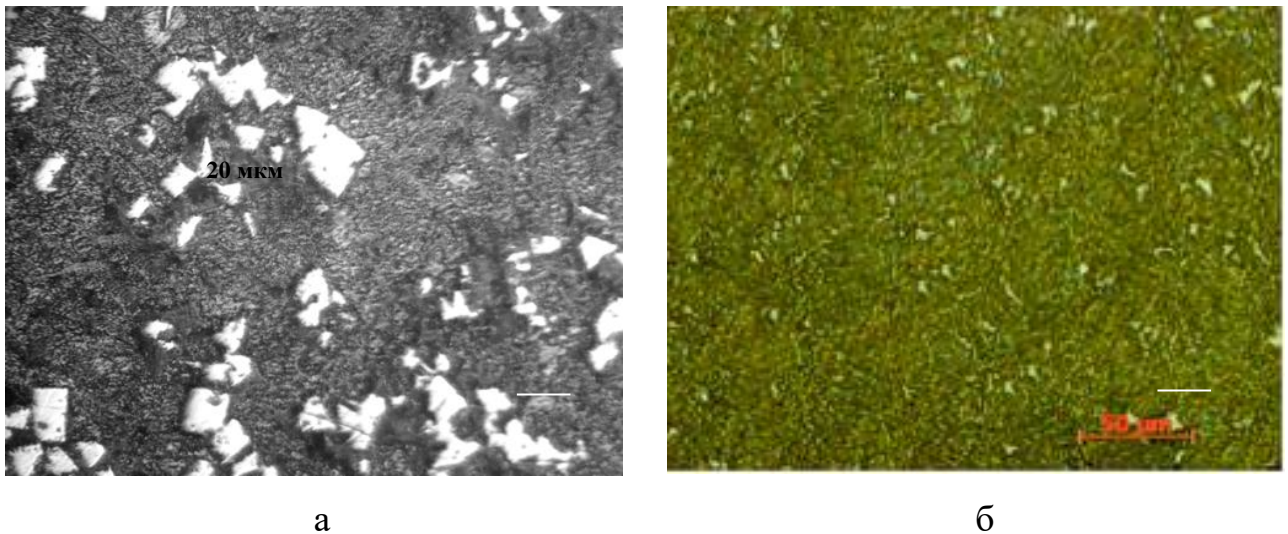


Рисунок 3.41 – Мікроструктура сплаву Pb–Sb з вмістом сурми 15,0 % мас. після нагріву на 150 °С вище лінії ліквідусу та охолодженого зі швидкостями: а) 10^2 °С/с, б) 10^4 °С/с, $\times 800$

При найбільшій швидкості охолодження при кристалізації – 10^4 °С/с – структура сплаву була представлена дрібнодисперсною сумішшю евтектики та сурми. Спостерігається утворення дрібнодисперсних кристалів первинної фази, які мали розміри 2–4 мкм (рис. 3.40, г, 3.41).

Підвищення температури нагріву рідкого металу на 150–200 °С вище лінії ліквідусу сприяє збільшенню об'ємної частки евтектики. Виділення первинних кристалів сурми в даній частині клину спостерігається в малій кількості, у порівнянні з меншими температурами нагріву вище лінії ліквідусу. Таким чином, підвищення температури нагріву рідкого металу на 150–200 °С вище лінії ліквідусу в більшій мірі пригнічує процес утворення первинних кристалів та збільшує об'ємну частку евтектики при швидкостях охолодження 10^3 – 10^4 °С/с (рис. 3.41). При швидкості охолодження 10^3 °С/с відбувається майже повне пригнічення первинних кристалів сурми (рис. 3.41). Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що в заевтектичному сплаві при вмісті сурми 15,0 % мас. не спостерігається зміщення та змінення інтенсивності ліній дифрактограми сплаву

(рис. 3.42). Отриманий результат можна пояснити зміною розчинності сурми в свинці, на що вказують автори роботи [94]. Таким чином, експериментальні результати, які отримані в даній роботі, показали, що при підвищенні температури нагріву сплавів вище лінії ліквідусу на 150–200 °С та подальшому охолодженні спостерігали збільшення дисперсності евтектики та значне зменшення об'ємної частки первинних кристалів.

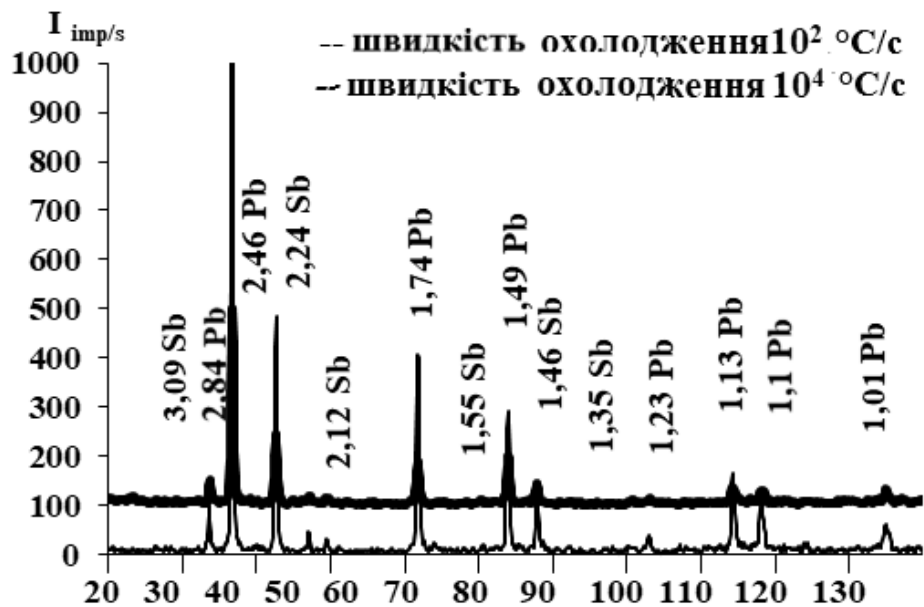


Рисунок 3.42 – Дифрактограма сплавів з вмістом сурми 15,0 % мас.

На рис. 3.43 наведені лінії метастабільного ліквідусу та їх подовження на діаграмі стану системи Pb–Sb при перегріві розплаву сплавів на 150–200 °С на підставі експериментальних даних, отриманих в даній роботі.

Після нагріву розплаву Pb–Sb на 150–200 °С та охолодження зі швидкістю до 10^4 °С/с зародки первинних фаз встигають сформуватись, але не встигають збільшитись у розмірах, що сприяє збільшенню об'ємної частки евтектики (рис. 3.39–3.41).

В даній роботі теоретично з використанням термодинамічного методу (розділ 3.2) було отримано лінії термодинамічної стійкості для даної системи. Як відомо з розділу 3.2, для знаходження системи в стані термодинамічної стійкої

рівноваги, потрібно щоб D (детермінант стійкості системи) та коефіцієнти головної діагоналі були позитивні, а $dD=0$.

При розрахунку термодинамічних функцій фаз для високотемпературної області враховували внесок, що відповідає за флуктуації [182].

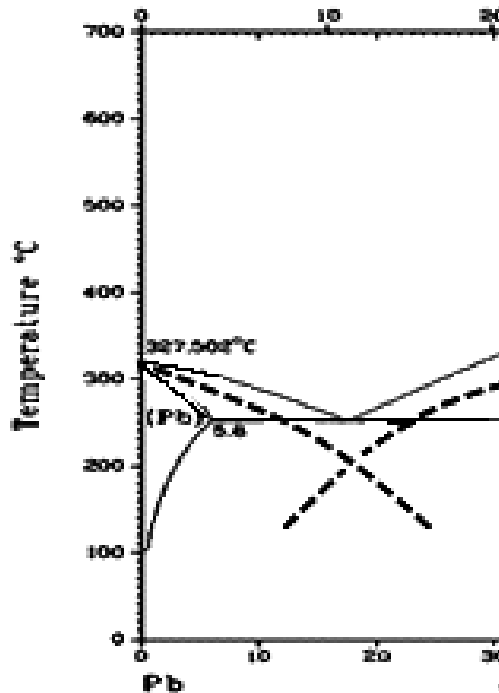


Рисунок 3.43 – Діаграма стану системи сплавів Pb–Sb з урахуванням впливу температури нагріву розплаву на 200 К

Енергію Гіббса з урахуванням першого ступеня наближення для розплаву сплаву Pb–Sb визначимо як:

$$G_m = x_{Pb} G_{Pb}^0 + x_{Sb} G_{Sb}^0 + RT(x_{Pb} \ln x_{Pb} + x_{Sb} \ln x_{Sb}) + x_{Pb} x_{Sb} L_{Pb,Sb} - \frac{L_{Pb,Sb}^2 x_{Pb}^2 x_{Sb}^2}{2ZTR}, \quad (3.16)$$

де x_i – масовий вміст елементів в сплаві. Для мольних часток компонентів в сполуці чи сплаві виконується умова $\sum_{i=1}^2 x_i = 1$. Використовуючи дані для чистих компонент ${}^0G_{Pb}$, ${}^0G_{Sb}$ [213–215] та дані енергії взаємодії між компонентами в фазі $L_{Pb,Sb}$ з робіт [201], було отримано залежність енергії Гіббса розплаву від температури. Для визначення лінії термодинамічної стійкості розплаву Pb–Sb

була використана система рівнянь (3.5), яка була розв’язана чисельно з застосуванням математичного пакету Maple. Результат розв’язку представлений на рис. 3.44. За результатами наведених вище розрахунків можна зробити висновок, що для отримання однорідного розплаву сплавів системи Pb–Sb, який не містить мікроділянок з ближнім порядком, необхідно виконати додатковий нагрів на 150–200 °С в залежності від вмісту сурми в сплаві. В літературі існує досить багато результатів, які протирічають один одному [100].

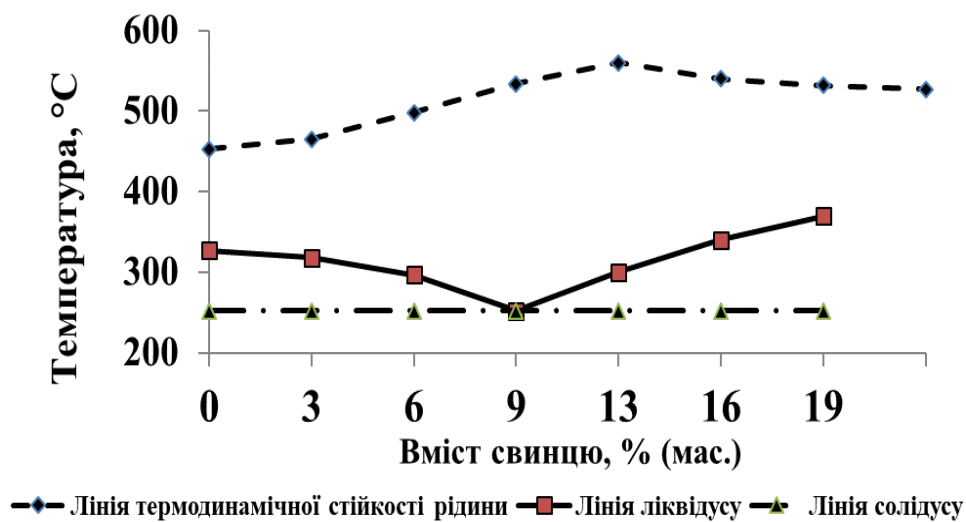


Рисунок 3.44 – Лінія термодинамічної стійкості на діаграмі стану системи Pb–Sb

Отримані в даній роботі результати добре узгоджуються з результатами, наведеними в роботах [119, 225]. В даних роботах [119, 225], з використанням структурно-чутливого методу (залежності в’язкості від температури), визначено, що при збільшенні температури до 550 °С в’язкість сплавів з вмістом сурми 5–15 % мас. зменшується майже в два рази. Отриманий результат автори [119, 225] пояснюють відсутністю в рідкому стані Pb–Sb стабільних мікрокомплексів в розплаві.

Експериментальне дослідження впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження при кристалізації та теоретичне системи Pb–Sb, виконане в даній роботі, було зумовлено тим, щоб дослідити, як впливає відсутність взаємної розчинності на фазоутворення.

Аналіз отриманих в даній роботі результатів показав, що нагрів розплаву сплавів Pb–Sb вище від лінії ліквідусу не менш ніж на 200 °C призводить до зменшення об'ємної частки первинних кристалів свинцю при кристалізації для доєвтектичного сплаву, а в заєвтектичному сплаві – об'ємної частки первинних кристалів сурми та впливає на взаєморозчинність. При швидкостях охолодження 10^4 °C/c відбувається утворення дрібнодисперсної евтектики та пригнічення утворення первинних кристалів, що в до- та заєвтектичних сплавах. За результатами проведених експериментальних досліджень та теоретичних обчислень в даній роботі для пригнічення первинних фаз та збільшення об'ємної частки евтектики необхідно виконати нагрів до 200 °C вище лінії ліквідусу. Отриманий на модельних бінарних сплавах результат щодо впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу (до 200 °C) та швидкості охолодження (10 – 10^4 °C/c) на утворення первинних фаз, дисперсність структурних складових сплавів може бути застосований для промислових сталей.

3.4. Висновки до розділу 3

1. Вперше із врахуванням внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу в енергії Гіббса розплавів Fe–B, Al–Cu, Pb–Sb отримано температурну залежність термодинамічної стійкості розплавів.

2. Показано, що збільшення температури нагріву розплаву на 150 °C та наступне охолодження зі швидкістю 10^3 – 10^4 °C/c призводить до зменшення об'ємної частки первинних фаз та утворенню дрібнодисперсної евтектики в до- та заєвтектичних сплавах.

3. Нагрів сплавів вище лінії ліквідусу на 150 °C та подальше охолодження зменшує швидкість корозії до 20–35 %, збільшує у 1,2–1,45 разів значення відносної зносостійкості та зменшує крихкість сплавів у 1,2–1,3 рази у порівнянні з зразками без нагріву.

4. Показано, що додатковий нагрів розплаву сплавів системи Al–Cu з вмістом міді 25,0–36,0 % мас., решта алюміній, на 50–100 °C вище лінії ліквідусу

призводить до утворення дрібнодисперсної евтектичної структури та пригнічення процесу формування первинних кристалів фази α -Al в доевтектичних сплавах та фази Al_2Cu в заевтектичних сплавах, відповідно.

5. Показано, що нагрів розплаву системи Al–Cu на 150 °C вище лінії ліквідусу та подальше охолодження призводить до майже повного пригнічення утворення первинних кристалів фази α -Al в доевтектичних сплавах та фази Al_2Cu в заевтектичних сплавах.

6. Додатковий нагрів розплаву Al–Cu впливає на фізико–хімічні характеристики. Вперше показано, що додатковий нагрів на 100–150 °C сплавів вище лінії ліквідусу та подальше охолодження зменшує швидкість корозії до 30–40 %, збільшує до 30–40 % за значенням відносно зносостійкість та зменшує крихкість сплавів до 20–30 % у порівнянні з зразками, які не мали нагріву.

7. У сплавах системи Pb–Sb, незалежно від температури нагріву та вмісту сурми, не відбулося змін фазового складу. Додатковий нагрів розплаву сплавів на температуру вище 150–200 °C призводить до утворення дрібнодисперсної евтектичної структури та зменшення розмірів первинних кристалів свинцю та сурми у порівнянні зі зразками, які не мали такого нагріву вище лінії ліквідусу.

3.5. Список використаних джерел у розділі 3

У розділі 3 використані джерела [99–107, 164–224]. Їх найменування представлені у загальному списку використаних джерел.

Результати глави 3 надруковані в статтях [1–5, 12, 40–42, 44–46] зі списку опублікованих праць за темою дисертації.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ФУНКЦІЙ ФАЗ У СПЛАВАХ СИСТЕМИ Fe–B–C

Діаграми фазової рівноваги систем за наявності евтектичного перетворення мають широке поширення серед сплавів та сталей. Наразі відомі результати щодо дослідження бінарних, тернарних та багатокомпонентних сплавів в рівноважному стані та в певному концентраційному інтервалі. Відомо, що процеси, які відбуваються в розплавах тернарних систем, впливають на фазовий склад сплавів та подальші фазові перетворення. Для прогнозування цих процесів слід визначити ділянку термодинамічної стійкості розплаву тернарної системи Fe–B–C.

4.1. Дослідження фазового складу сплавів системи Fe–B–C

В даному розділі було виконано дослідження впливу вуглецю на температурну залежність поверхні термодинамічної стійкості розплаву Fe – B – C. Для визначення температури нагріву вище лінії ліквідусу, яка приведе до зменшення кількості мікрокомплексів в розплаві, необхідно було побудувати поверхню ліквідусу для системи Fe–B–C. Для того, щоб отримати поверхню ліквідусу та термодинамічної стійкості для системи Fe–B–C, досліджували сплави цієї системи (з вмістом бору 0,005–8,2 % мас. та вуглецю 0,4–6,67 % мас., решта – залізо) з метою визначення первинних фаз при затвердінні сплавів в залежності від вмісту бору та вуглецю.

Сплави системи Fe–B–C мають важливі для промисловості фізичні властивості, такі як твердість, зносостійкість, мікротвердість [206, 208, 12–13]. В роботах [123–124, 140–142, 147, 180, 247–251] багато уваги приділено дослідженню формування фазового стану сплавів системи Fe–B–C.

Автори роботи [209] зазначають, що при вмісті бору 1,0–2,5 % мас. в сплаві Fe–B–C після кристалізації відбувається утворення первинної фази γ -заліза, що узгоджується з результатами авторів робіт [140–142, 161, 180, 247–248]. Зі

збільшенням вмісту бору в сплаві до 3,8 % мас. після кристалізації первинною фазою є борид Fe_2B .

Вперше проекцію поверхні ліквідусу сплавів системи Fe-B-C було отримано Г. Тамманом [214]. На ній була відображена точка потрійної евтектики при вмісті бору 2,9 % мас. та вуглецю 1,5 % мас. при температурі 1110 °С. На думку авторів [247] точка перетину двох моноваріантних евтектик та перитектики має місце при вмісті бору 2,6 % мас. та вуглецю 1,5 % мас. при температурі 1339 К. А в роботі [147] вказано, що при вмісті бору 1,5 % мас. та вуглецю 2,5 % мас. при температурі 1129 °С існує мінімум на поверхні ліквідусу, який відповідає точці перетину двох моноваріантних евтектик та перитектики.

Отже, наразі не існує єдиної думки щодо температур поверхні ліквідусу в залежності від вмісту бору та вуглецю для сплавів системи $\alpha\text{-Fe-Fe}_2\text{B-Fe}_3(\text{CB})$ та відсутні будь-які дані щодо температур, за яких збільшується однорідність розплавів (термодинамічна стійкість розплавів) системи Fe-B-C .

Метою даної роботи було дослідити температуру ліквідусу в залежності від вмісту бору та вуглецю в сплавах та визначити границю однорідності розплаву системи в концентраційному трикутнику $\alpha\text{-Fe-Fe}_2\text{B-Fe}_3\text{C}$.

В сплаві з вмістом бору 0,3 % мас. та вуглецю 0,2 % мас. при температурі 1620 °С відбувається утворення первинних кристалів δ -заліза (рис. 4.1). Температура 1450 °С відповідає утворенню з розплаву кристалів γ -заліза. Як видно з рис. 4.1, структура сплаву представлена феритом, бороцементитом, та окремими включеннями кубічного борокарбіду та бориду Fe_2B . Окрім цього, по границях зерен спостерігається утворення багатошарових включень, в центрі яких утворюється борид Fe_2B , оточений бороцементитом $\text{Fe}_3(\text{CB})$, а зовнішня оболонка складається з кубічного борокарбіду $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ [10].

При збільшенні вмісту бору до 4,0 % мас. та вуглецю до 0,6 % мас. змінюються структурні складові сплаву Fe-B-C та первинна фаза при затвердінні сплавів. Для сплаву з вмістом бору 4,1 % мас. та вуглецю 0,6 % мас. при кристалізації відбувається утворення первинних кристалів бориду Fe_2B . Крім цього,

в структурі сплаву були виявлені дві ділянки з евтектичними структурами – двофазна $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$ та трифазна $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}+\text{Fe}_3(\text{BC})$ структури (рис. 4.2, а, б). За результатами диференційного термічного аналізу первинна фаза Fe_2B почала утворюватися в інтервалі температур 1187–1177 °С.

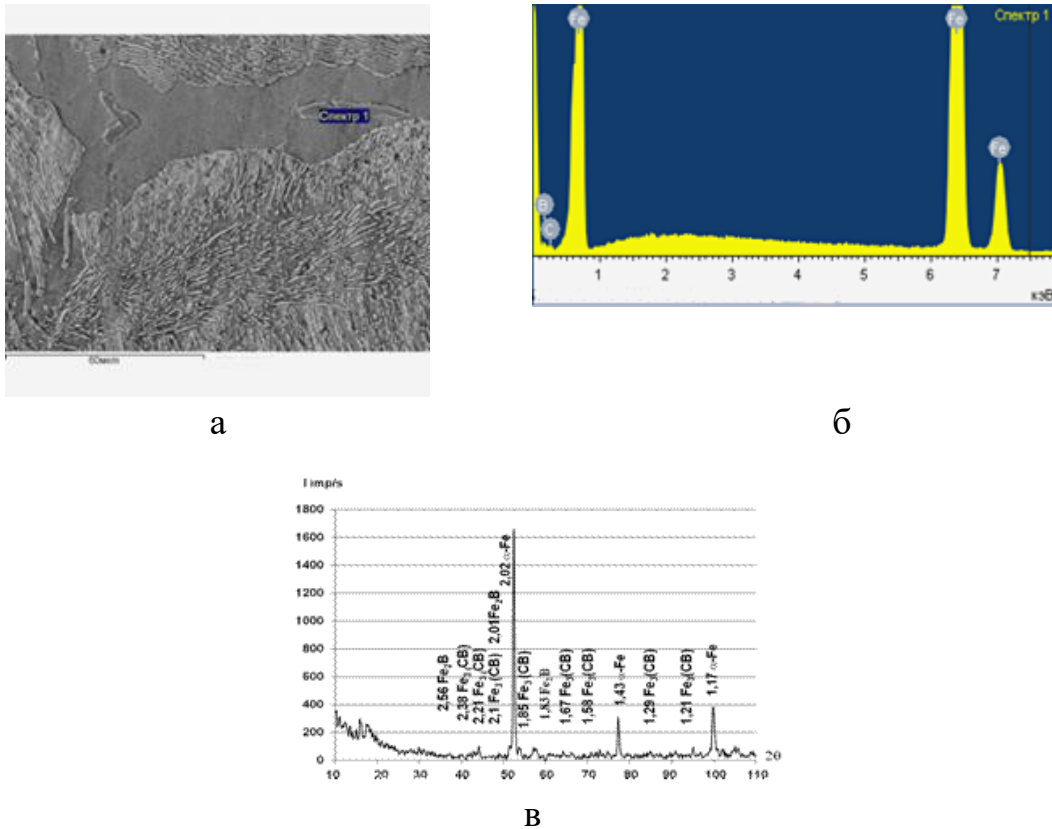


Рисунок 4.1 – Сплав з вмістом бору 0,3 % мас. та вуглецю 0,2 % мас.:
а) мікроструктура; б) крива мікроспектрального аналізу; в) дифрактограма

Формування двофазної структури $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$ відбулось при температурі 1420-1137 °С, а трифазної структури $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}+\text{Fe}_3(\text{BC})$ – при температурі 1127 °С, що узгоджується з результатами, наведеними в роботі [109].

Мікроструктура сплаву з вмістом бору 2,5 % мас. та вуглецю 2,1 % мас. представлена первинними кристалами $\gamma\text{-Fe}$ та евтектикою $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_3(\text{CB})$ (рис. 4.3, а), що узгоджується з результатами роботи [247].

Мікротвердість первинних кристалів заліза становить 0,26 ГПа, евтектики 0,72 ГПа. Первинні кристали $\gamma\text{-Fe}$ починають формуватися при температурі утворення 1147–1137 °С. При температурі 1130 °С відбувається утворення

евтектики $\gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_3(\text{CB})$. Перетворення $\gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}$ має місце при температурі $723\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.3, в).

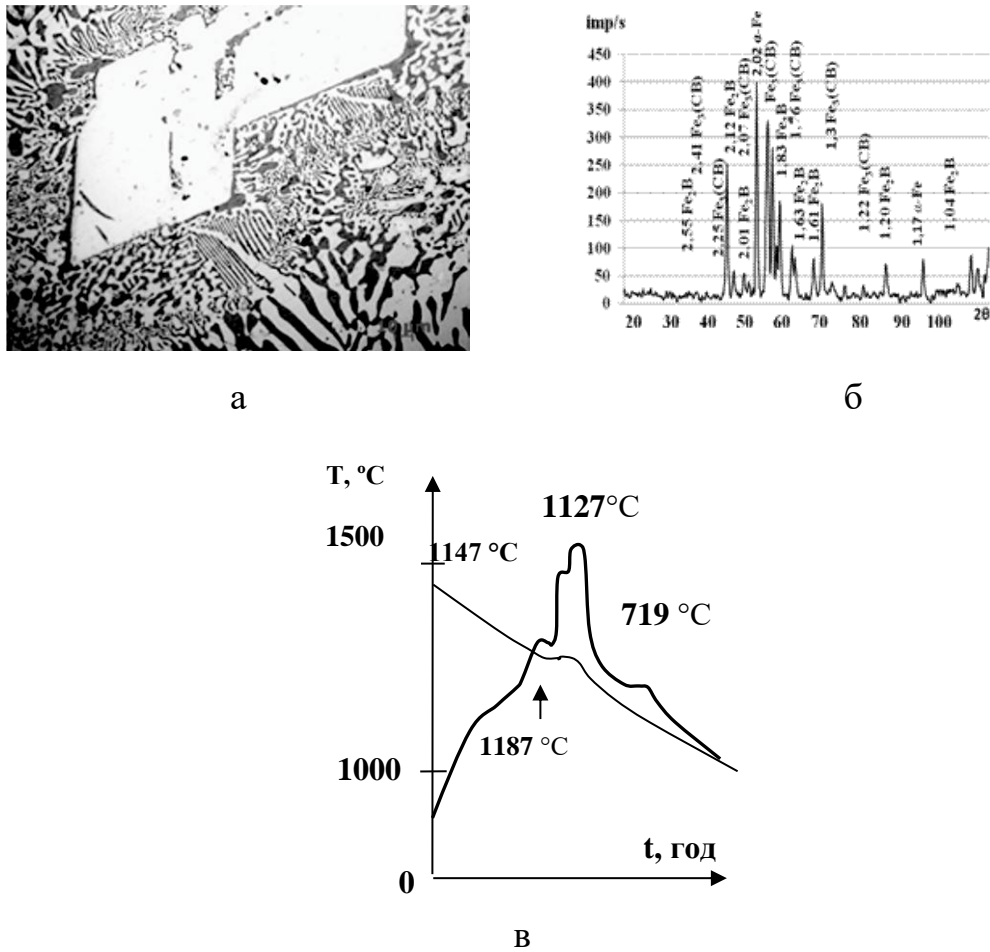
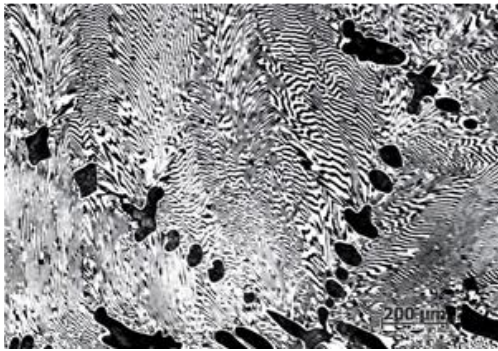


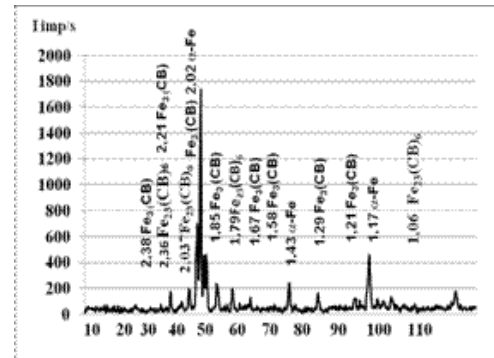
Рисунок 4.2 – Сплав з вмістом бору 4,1 % мас. та вуглецю 0,6 % мас.: а) мікроструктура; $\times 800$, б) дифрактограма; в) крива диференційного термічного аналізу

Сплави системи Fe–B–C з вмістом бору 3,0 % мас. та вуглецю 0,65 % мас. після кристалізації містять первинні кристали заліза та ділянки з трифазними структурами: $\gamma\text{-Fe}$, Fe_2B , $\text{Fe}_3(\text{CB})$, що узгоджується з результатами роботи [247]. ДюрOMETРІЧНІ дослідження показали, що первинні кристали заліза мають мікротвердість 0,305 ГПа, борид має мікротвердість 1,28 ГПа, а евтектика – 0,78 ГПа. При кристалізації сплавів системи Fe–B–C з вмістом бору 3,0 % мас. та вуглецю 0,65 % мас. утворення первинних кристалів $\gamma\text{-Fe}$ відбувається в інтервалі температур $1147\text{--}1132\text{ }^\circ\text{C}$. В інтервалі температур $1130\text{--}1124\text{ }^\circ\text{C}$ має

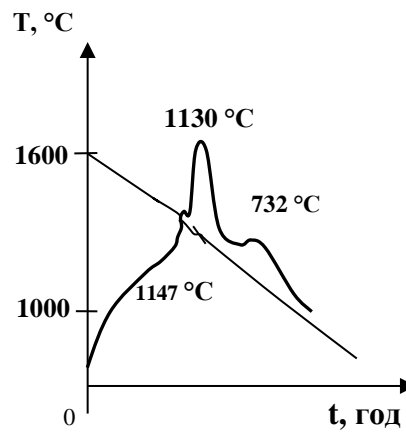
місце утворення евтектики $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$, а при температурі $1120\text{ }^\circ\text{C}$ – евтектики $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_3(\text{CB})$.



а



б



в

Рисунок 4.3 – Сплав з вмістом бору 2,5 % мас. та вуглецю 2,1 % мас.:
а) мікроструктура, $\times 800$; б) дифрактограма; в) крива диференційного термічного аналізу

Перетворення $\gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}$ відбувається при температурі $723\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.4, в), що співвідноситься з результатами, представленими в роботах [114–115, 131–133, 138, 171, 237–239].

Дослідження сплавів системи Fe-B-C з вмістом бору 1,5–3,0 % мас. в залежності від вмісту вуглецю (0,5–3,0 % мас.) показали, що при кристалізації розплавів відбувається утворення первинних кристалів γ -заліза. В сплавах даного концентраційного інтервалу при малому вмісті вуглецю (до 0,8 % мас.)

після утворення первинних кристалів заліза спостерігається утворення боридної евтектики $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$.

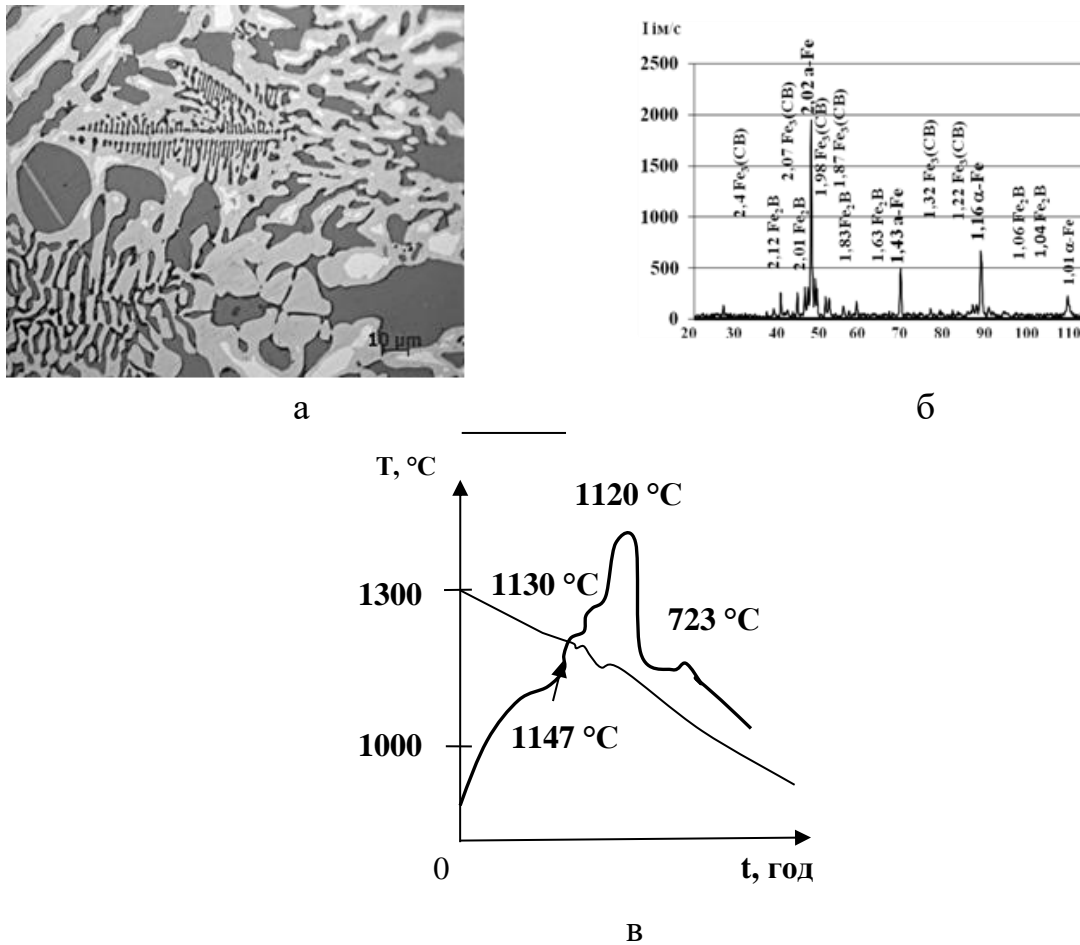


Рисунок 4.4 – Сплав з вмістом бору 3,0 % мас. та вуглецю 0,65 % мас.: а) мікроструктура, $\times 800$; б) дифрактограма; в) крива диференційного термічного аналізу

Після утворення первинних кристалів твердого розчину бору та вуглецю в залізі в сплавах при подальшому охолодженні відбувається утворення бороцементитної евтектики $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_3(\text{CB})$, що узгоджується з результатами робіт [128, 138–139, 237]. Сплав з вмістом бору 3,5 % мас. та вуглецю 0,9 % мас. має евтектичну будову. В даному зразку відсутні первинні фази (рис. 4.5, а). За результатами рентгеноструктурного аналізу зразок містить наступні фази: борид заліза Fe_2B , $\text{Fe}_3(\text{CB})$ та $\gamma\text{-Fe}$ (рис. 4.5). Дослідження сплавів з вмістом бору 0,3–4,5 % мас. та при вмісті вуглецю 2,1–6,6 % мас. показали, що первинними кристалами при кристалізації розплавів є бороцементит $\text{Fe}_3(\text{CB})$. При

подальшому охолодженні спостерігається утворення евтектики $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_3(\text{CB})$ з пластинчастою морфологією (рис. 4.6, а), що співпадає з результатами, представленими в роботах [137, 147–148, 247].

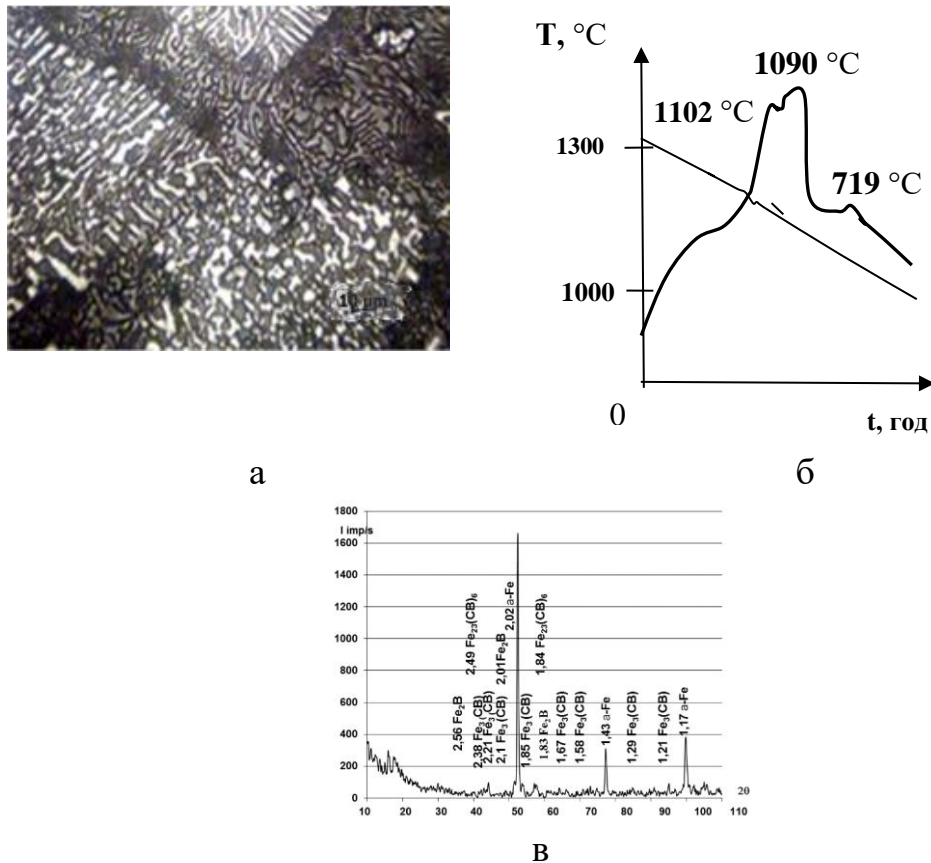


Рисунок 4.5 – Сплав з вмістом бору 3,5 % мас. та вуглецю 0,9 % мас.: а) мікроструктура, $\times 800$; б) дифрактограма; в) крива диференційного термічного аналізу

Утворення первинних кристалів бороцементиту $\text{Fe}_3(\text{CB})$ в сплаві з вмістом бору 3,43 % мас. та вуглецю 2,25 % мас. відбувається в інтервалі температур 1133–1124 °C, а евтектики $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_3(\text{CB})$ – 1123–1120 °C (рис. 4.6, в).

Дослідження сплаву з вмістом 4,0 % мас. та вуглецю 2,5 % мас. показало, що в сплаві з даним складом первинними кристалами є бориди заліза. Первинні кристали бориду оточені кристалами бороцементиту та евтектикою $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3(\text{CB})$. Рентгенофазовий аналіз підтвердив існування фаз: $\alpha\text{-Fe}$, $\text{Fe}_3(\text{CB})$, Fe_2B (рис. 4.7, а, б). Мікротвердість бориду становить 1,2 ГПа, бороцементиту – 0,98 ГПа та евтектики – 0,79 ГПа.

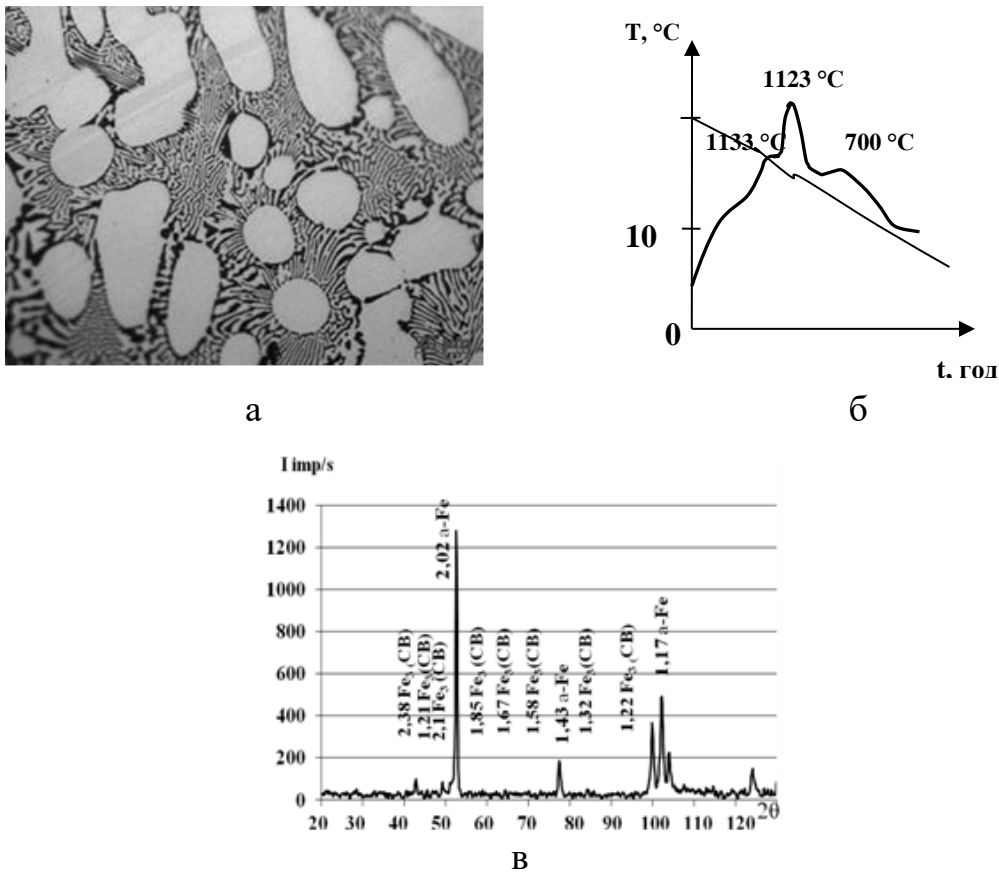


Рисунок 4.6 – Для сплаву з вмістом бору 3,43 % мас. та вуглецю 2,25 % мас.: а) мікроструктура, $\times 800$; б) крива диференційного термічного аналізу; в) дифрактограма

За результатами диференційного термічного аналізу первинні кристали бориду утворюються із розплаву в інтервалі температур 1260–1195 °С. Вони оточені бороцементитом, який утворюється при перитектичному перетворенні $L + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{CB})$ в інтервалі температур 1160–1127 °С. Утворення евтектики $\gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_3(\text{BC})$ відбувається при температурі 1126 °С, можливо, в результаті чотирифазного перетворення – $L + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{CB}) + \gamma\text{-Fe}$ (рис. 4.8). Для сплавів з вмістом бору 4,1–6,0 % мас. при кристалізації відбувається утворення первинних кристалів бориду заліза Fe_2B . На деяких ділянках структури навколо первинних боридів спостерігається оболонка з бороцементиту $\text{Fe}_3(\text{BC})$ та евтектики $\gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_3(\text{BC})$, що добре співвідноситься з результатами інших авторів [247]. Таким

чином, в залежності від вмісту бору та вуглецю в сплавах системи Fe–B–C первинними фазами при кристалізації є γ -Fe, бороцементит $\text{Fe}_3(\text{CB})$, борид Fe_2B в концентраційному трикутнику γ -Fe– Fe_2B – Fe_3C .

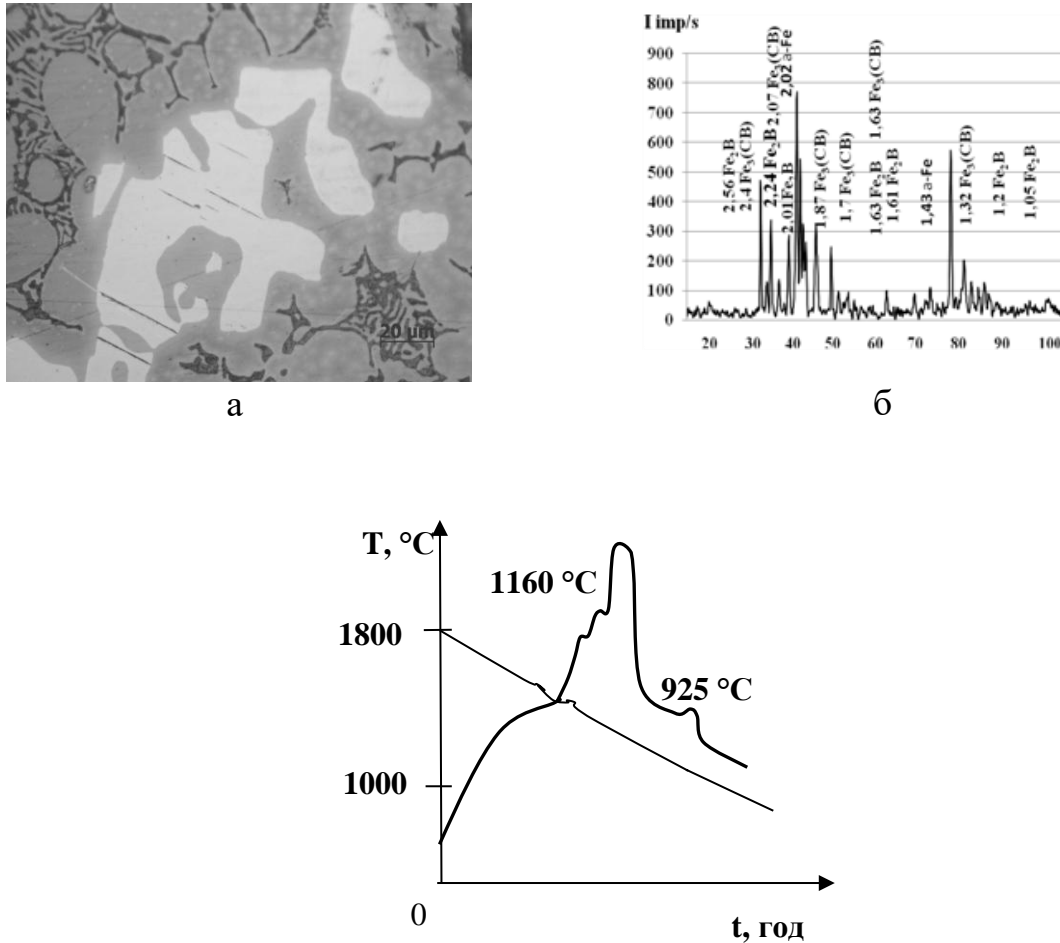


Рисунок 4.7 – Для сплаву з вмістом бору 4,0 % мас. та вуглецю 2,5 % мас.: а) мікроструктура, $\times 800$, б) дифрактограма, в) крива диференційного термічного аналізу

Отримані в даному розділі результати показали, що сплави системи Fe–B–C мають низьку температуру ліквідусу, у порівнянні з залізом, що відповідає результатам, отриманим іншими авторами [131]. В табл. 4.1 представлені результати залежності температури первинних фаз, що утворюються в системі Fe–B–C, від вмісту бору та вуглецю в сплавах. Дослідження мікроструктури, рентгенофазового та диференційного термічного аналізів 52 зразків дозволили

побудувати поверхню ліквідусу сплавів системи Fe–B–C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C (рис. 4.10, 4.9).

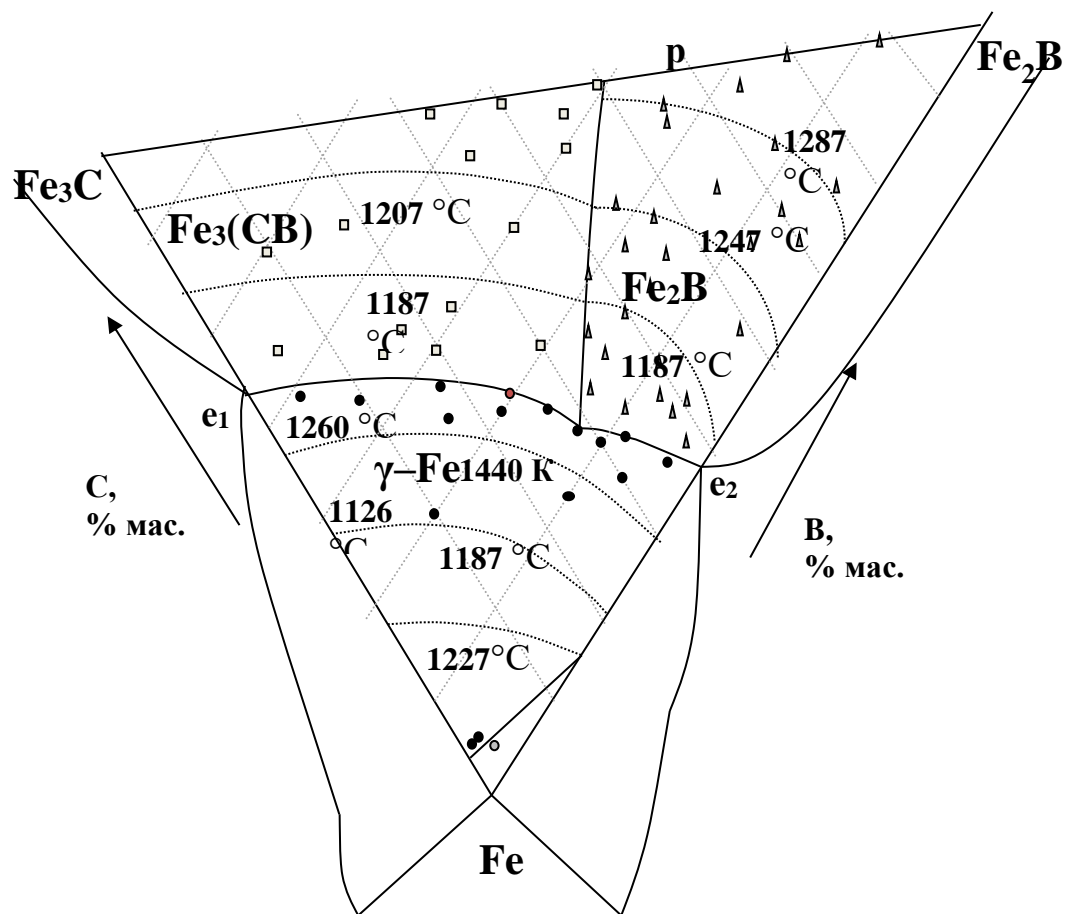


Рисунок 4.8 – Поверхня ліквідусу сплавів системи Fe–B–C

Таблиця 4.1 – Залежність температури утворення первинних фаз від вмісту бору та вуглецю в сплавах системи

Вміст бору в сплаві, % мас.	Вміст вуглецю в сплаві, % мас.	Температура утворення первинних фаз, °C			Вміст бору в сплаві, % мас.	Вміст вуглецю в сплаві, % мас.	Температура утворення первинних фаз, °C		
		γ -Fe	Fe ₂ B	Fe ₃ (CB)			γ -Fe	Fe ₂ B	Fe ₃ (CB)
0,0005	0,1	1424			3,5	1,73		1287	
0,004	0,2	1390			3,5	3,7			1157
0,03	0,4	1525			3,5	4,7			1166
0,6	4,35			1152	3,7	0,2		1248	
0,5	4,0	1153			3,7	1,0		1221	
1,0	3,5	1149			3,7	3,5		1205	
1,0	5,0			1155	3,8	2,1		1170	
1,0	2,0	1170			3,9	0,5		1156	
1,5	3,5			1142	3,9	0,9		1111	
1,8	2,8	1155			4,1	0,6		1187	
1,8	3,4			1148	4,0	1,0		1179	
1,8	4,5			1172	4,0	1,5		1262	
1,9	2,5	1182			4,0	2,5		1260	
2,0	3,0			1133	4,0	3,8			1254
2,3	1,0	1163			4,2	3,0			1157
2,4	3,1			1140	4,3	1,5		1147	
2,4	2,0	1150			4,4	1,9		1287	
2,5	0,7	1170			4,5	2,1		1280	
2,5	1,0	1162			4,6	3,2			1179
2,5	2,1	1147			4,7	1,45		1210	
2,5	4,0			1193	4,8	1,9		1222	
2,5	5,0			1178	4,9	0,45		1249	
2,7	1,7	1132			5,3	2,2		1254	
2,8	1,3	1107			5,0	3,2			1242
2,8	2,3			1152	5,4	1,8		1248	
2,9	4,1			1140	5,4	2,4		1274	
3,0	0,65	1147			5,5	1,8		1275	
3,0	1,0	1169			5,6	0,9		1290	
3,0	2,0			1152	6,0	0,55		1296	
3,0	1,6		1162		6,0	0,9		1265	
3,25	0,65	1146			6,0	2,5			1575
3,3	0,5	1139			6,3	1,2		1535	
3,35	1,0		1442		6,3	1,75		1522	
3,4	2,4			1406	6,5	0,4		1569	
3,4	3,0			1433	7,0	1,9		1568	
3,5	0,9	1140			8,0	2,0		1579	

За результатами, наведеними в табл. 4.1, на рис. 4.8 представлена поверхня ліквідусу для сплавів системи Fe–B–C. Відповідно до діаграми (рис. 4.8), на поверхні ліквідусу існує точка при вмісті бору 2,9 % мас. та вуглецю 1,3 % мас., яка має найменшу температуру (1102 °C) та є точкою перетину двох моноваріантних евтектик та перитектики. За результатами досліджень сплав з вмістом бору 3,9 % мас. та вуглецю 0,9 % мас. (рис. 4.8) потрапляє на лінію моноваріантної евтектики між ділянкою, де первинними фазами є твердий розчин бору та вуглецю в залізі та борид заліза.

Як результат, мікроструктура представлена евтектикою $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$, що підтверджено мікроструктурним, рентгенофазовим та диференційним термічним аналізами.

На іншій лінії моноваріантної евтектики – $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_3(\text{CB})$ розташовані три сплави: з вмістом бору 2,7 % мас. та вуглецю 1,7 % мас.; з вмістом бору 2,5 % мас. та вуглецю 2,1 % мас.; з вмістом бору 1,8 % мас. та вуглецю 2,8 % мас. Мікроструктура сплаву з вмістом бору 2,5 % мас. та вуглецю 2,1 % мас. представлена первинними кристалами $\gamma\text{-Fe}$, об'ємна частка яких становить не більш ніж 5–7 %, та евтектикою $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_3(\text{CB})$. Таким чином, в даній роботі зроблено уточнення щодо точки перетину двох моноваріантних евтектик та перитектики, яка має місце на поверхні ліквідусу в сплавах системи Fe–B–C при вмісті бору 2,9 % мас. та вуглецю 1,3 % мас. та температурі 1102 °C.

В роботах Г. Таммана було зазначено про існування квазібінарного перерізу [214]. Про наявність квазібінарного перерізу та існування точки перитектики при вмісті бору 4,5 % мас. та вуглецю 3,5 % мас. та температурі 1180 °C вказано в роботі [216]. Дослідження поверхні ліквідусу, наведені в роботі [241], показали, що точка перитектики на квазібінарному перерізі існує при вмісті бору 4,5 % мас. та вуглецю 1,5 % мас. та температурі 1152 °C.

Експериментально в даній роботі показано існування квазібінарного перерізу та визначені координати точки перитектики: при вмісті бору 5,0 % мас. та вуглецю 3,0 % мас. та температурі 1182 °C.

4.2. Поверхня термодинамічної стійкості розплаву системи Fe–В–С

4.2.1. Розрахунок спінодальної поверхні розплаву системи Fe–В–С з використанням енергії Гіббса

Одним із важливих факторів, що впливає на формування структури сплавів при охолодженні, є визначення стійкості розплаву, тобто температури, при якій спостерігається однорідність розплаву, відсутні будь-які мікрокристалічні утворення. Як відомо, енергія Гіббса фази є функцією незалежних змінних $G = G(p, T, x)$, де p – тиск, T – температура, x_i – масовий вміст елементів, $i=1, 2, 3$ ($x_1 = x_{\text{Fe}}$, $x_2 = x_{\text{В}}$, $x_3 = x_{\text{С}}$). За умов, що відсутня зовнішня сила та тиск не змінюється ($p = \text{const}$), повний диференціал енергії Гіббса має вид [184, 193–194]:

$$dG = dU - d(TS) + d(pV) = -SdT + \sum_{i=1,2} \mu_i dx_i, \text{ де } U - \text{внутрішня енергія.}$$

Відповідно, ентропія системи дорівнює $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{x_1, x_2}$, а хімічний потенціал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_T.$$

Для визначення стійкості фази знайдемо варіацію енергії Гіббса:

$$\delta G = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\delta T \frac{\partial}{\partial T} + \delta x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \delta x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \delta x_3 \frac{\partial}{\partial x_3} \right]^n G \quad (4.1)$$

Загальна умова стійкості фази за Гіббсом полягає в тому, що довільні варіації внутрішньої енергії та зовнішніх параметрів системи не повинні викликати в системі як зворотні, так і незворотні процеси (щоб система не вийшла з рівноваги), тому вони повинні бути таким, що:

$$\delta U - T\delta S + p\delta V - \mu_1\delta x_1 - \mu_2\delta x_2 - \mu_3\delta x_3 > 0, \quad (4.2)$$

з врахуванням співвідношення між внутрішньою енергією та вільною енергією

$$\text{Гіббса } U = G + TS - pV, \text{ та того факту, що } \delta S = -\delta\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3} = -\left(\frac{\partial \delta G}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3}.$$

Варіація внутрішньої енергії:

$$\delta U = \delta G + T\delta S + S\delta T + \delta T\delta S - p\delta V - V\delta p - \delta p\delta V.$$

Оскільки процес ізобарний, то:

$$\delta U = \delta G + T\delta S + S\delta T + \delta T\delta S - p\delta V.$$

Таким чином, загальна умова стійкості розплаву після підстановки (4.1)–(4.2) має вигляд:

$$\delta G + S\delta T + \delta T\delta S - \mu_1\delta x_1 - \mu_2\delta x_2 - \mu_3\delta x_3 > 0 \quad (4.3)$$

Варіацію енергії Гіббса розвинемо в ряд за малими δT , δx_1 та δx_2 (4.3):

$$\begin{aligned} \delta G &= \delta^{(1)}G + \delta^{(2)}G + \delta^{(3)}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{x_1x_2} \delta T + \left(\frac{\partial G}{\partial x_1}\right)_{Tx_2x_3} \delta x_1 + \\ &+ \left(\frac{\partial G}{\partial x_2}\right)_{Tx_1x_3} \delta x_2 + \left(\frac{\partial G}{\partial x_3}\right)_{Tx_2x_1} \delta x_3 + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{x_1x_2x_3} \delta T^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial x_1}\right)_{x_2x_3} \delta T\delta x_1 + \right. \\ &+ 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial x_2}\right)_{x_1x_3} \delta T\delta x_2 + 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial x_3}\right)_{x_1x_2} \delta T\delta x_3 + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{Tx_2x_3} \delta x_1^2 + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}\right)_{Tx_1x_3} \delta x_2^2 + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_3^2}\right)_{Tx_1x_2} \delta x_3^2 + \\ &+ 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1\partial x_2}\right)_{Tx_3} \delta x_1\delta x_2 + 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1\partial x_3}\right)_{Tx_2} \delta x_1\delta x_3 + 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_3\partial x_2}\right)_{Tx_1} \delta x_3\delta x_2 \left. \right] + \\ &+ \frac{1}{6} \left[\delta T \frac{\partial}{\partial T} + \delta x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \delta x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \delta x_3 \frac{\partial}{\partial x_3} \right] \times \frac{1}{6} \left[\delta T \frac{\partial}{\partial T} + \delta x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \delta x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \delta x_3 \frac{\partial}{\partial x_3} \right] \times \\ &\times \left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{x_1x_2x_3} \delta T^2 + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{Tx_2x_3} \delta x_1^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial x_2}\right)_{x_1x_3} \delta T\delta x_2 + 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial x_3}\right)_{x_1x_2} \delta T\delta x_3 + \right. \\ &+ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}\right)_{Tx_1x_3} \delta x_2^2 + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_3^2}\right)_{Tx_1x_2} \delta x_3^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial x_1}\right)_{x_2x_3} \delta T\delta x_1 + \\ &+ 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_3\partial x_2}\right)_{Tx_1} \delta x_3\delta x_2 + 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1\partial x_2}\right)_{Tx_3} \delta x_1\delta x_2 + 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1\partial x_3}\right)_{Tx_3} \delta x_1\delta x_3 \left. \right] = \\ &= \frac{1}{6} \left[\left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^3}\right)_{x_1x_2x_3} \delta T^3 + \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_1^3}\right)_{Tx_2x_3} \delta x_1^3 + \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_2^3}\right)_{Tx_1x_3} \delta x_2^3 + \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_3^3}\right)_{Tx_1x_2} \delta x_3^3 + \right. \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned}
& + 3 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T \partial x_1^2} \right)_{x_2, x_3} \delta T \delta x_1^2 + 3 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T \partial x_2^2} \right)_{x_1, x_3} \delta T \delta x_2^2 + 3 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T \partial x_3^2} \right)_{x_1, x_2} \delta T \delta x_3^2 + 3 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^2 \partial x_1} \right)_{x_2, x_3} \delta T^2 \delta x_1 + \\
& + 3 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^2 \partial x_2} \right)_{x_1, x_3} \delta T^2 \delta x_2 + 3 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^2 \partial x_3} \right)_{x_2, x_1} \delta T^2 \delta x_3 + 3 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_1^2 \partial x_2} \right)_{T, x_3} \delta x_1^2 \delta x_2 + \\
& + 3 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_1^2 \partial x_3} \right)_{T, x_2} \delta x_1^2 \delta x_3 + 3 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_1 \partial x_2^2} \right)_{T, x_3} \delta x_2^2 \delta x_1 + 3 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_1 \partial x_3^2} \right)_{T, x_2} \delta x_3^2 \delta x_1 + \\
& + 3 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_3 \partial x_2^2} \right)_{T, x_1} \delta x_2^2 \delta x_3 + 6 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T \partial x_1 \partial x_2} \right)_{x_3} \delta T \delta x_2 \delta x_1 + 6 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T \partial x_1 \partial x_3} \right)_{x_2} \delta T \delta x_2 \delta x_3 + \\
& + 6 \left[\left(\frac{\partial^3 G}{\partial T \partial x_3 \partial x_2} \right)_{x_1} \delta T \delta x_2 \delta x_3 + 6 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_3 \partial x_1 \partial x_2} \right)_T \delta x_3 \delta x_2 \delta x_1 \right] + \dots
\end{aligned}$$

Врахуємо лише члени першого і другого порядків:

$$\begin{aligned}
\delta G & = -S \delta T + \mu_1 \delta x_1 + \mu_2 \delta x_2 + \mu_3 \delta x_3 + \\
& + \frac{1}{2} \left[\left(-\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} \delta T^2 + 2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} \delta T \delta x_1 + \right. \\
& + 2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} \delta T \delta x_2 + 2 \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} \delta T \delta x_3 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T, x_2, x_3} \delta x_1^2 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T, x_1, x_3} \delta x_2^2 + \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_3} \right)_{T, x_1, x_2} \delta x_3^2 + \\
& \left. + 2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right)_{T, x_2, x_3} \delta x_1 \delta x_2 + 2 \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_1} \right)_{T, x_1, x_2} \delta x_1 \delta x_3 \right] + \dots
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Для визначення похідної $\left(\frac{\partial \delta G}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3}$ врахуємо лише члени першого і другого порядків. Підставляючи (4.2)–(4.4) в умову стійкості (4.5) та обмежувачись доданками другого порядку, отримуємо нерівність:

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} \delta T^2 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T, x_2, x_3} \delta x_1^2 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T, x_3, x_1} \delta x_2^2 + \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_3} \right)_{x_1, x_2, T} \delta x_3^2 + 2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} \delta T \delta x_1 + \\
& + 2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} \delta T \delta x_2 + 2 \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} \delta T \delta x_3 + 2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right)_{T, x_3, x_2} \delta x_1 \delta x_2 + 2 \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_3} \right)_{T, x_1, x_2} \delta x_2 \delta x_3 + \\
& + 2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_3} \right)_{T, x_2, x_1} \delta x_1 \delta x_3 \geq 0
\end{aligned}$$

Якщо маємо квадратичну форму:

$a_{11}x_1^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + \dots + a_{nn}x_n^2 \geq 0$, то вона буде позитивною, коли будуть позитивними визначник, що складається з її коефіцієнтів, та всі головні мінори (критерій Сільвестра):

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{x_1x_2x_3} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{x_1x_2x_3} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{x_1x_2x_3} & \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial T}\right)_{x_1x_2x_3} \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{x_1x_2x_3} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{Tx_2x_3} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{Tx_3x_1} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_3}\right)_{Tx_1x_2} \\ \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{x_1x_2x_3} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{Tx_1x_3} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{Tx_1x_3} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_3}\right)_{Tx_1x_2} \\ \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial T}\right)_{x_1x_2x_3} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_3}\right)_{Tx_2x_1} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_3}\right)_{Tx_1x_2} & \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_3}\right)_{Tx_2x_1} \end{vmatrix} \quad (4.6)$$

При розрахунку енергії Гіббса розплаву для високотемпературної області враховували внесок першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу. Залежність енергії Гіббса розплаву від температури:

$$G_m = \sum_{i=1}^3 x_i G_i^0 + RT \sum_{i=1}^3 x_i \ln x_i + \sum_{i \neq j} x_i x_j L_{ij} - \sum_{i \neq j} \frac{L_{ij}^2 x_i^2 x_j^2}{2ZTR} \quad (4.7)$$

де G_i^0 – енергія Гіббса чистих компонентів (Дж/моль), R – універсальна газова стала ($R=8,31$ Дж/(моль К)), T – температура (К), L_{ij} – енергія взаємодії компонентів (Дж/моль), Z – координаційне число, яке для розплаву дорівнює $Z=10$ [156]. Суму знаходимо за всіма i та j за умови, що $i \neq j$.

Для розрахунку числових значень термодинамічних функцій розплаву використали дані для чистих компонент G_1^0 , G_2^0 [137–138] та енергії взаємодії між компонентами в фазі (константи a , b , c) – $L_{12} = a + bT + cT \ln T$, другого та третього – (константи d , e , f) $L_{23} = d + eT + fT \ln T$, першого та третього (константи k , l , m) – $L_{13} = k + lT + mT \ln T$ за даними роботи [122, 138, 250–252].

З рівняння (4.7) отримано термодинамічні функції розплаву.

Для визначення стійкості розплаву повинна виконуватись умова $dD = 0$.

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} dT + \left(\frac{\partial D}{\partial x_1} \right)_{T, x_2, x_3} dx_1 + \left(\frac{\partial D}{\partial x_2} \right)_{T, x_1, x_3} dx_2 + \left(\frac{\partial D}{\partial x_3} \right)_{T, x_1, x_2} dx_3 = 0. \quad (4.8)$$

Умова (4.8) виконується, коли:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, x_3} = 0, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial x_1} \right)_{T, x_2, x_3} = 0, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial x_2} \right)_{T, x_1, x_3} = 0, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial x_3} \right)_{T, x_1, x_2} dx_3 = 0. \quad (4.9)$$

Результат розв'язку системи (4.9) представлений на рис. 4.9, який був побудований з використанням програми Maple.

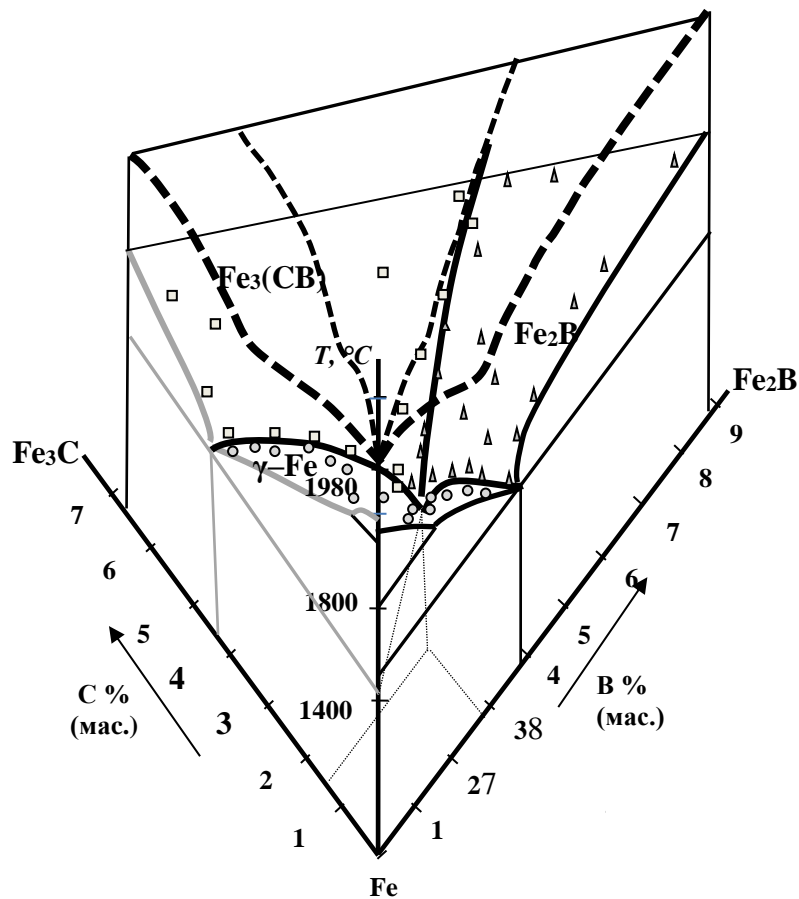


Рисунок 4.9 – Діаграма стану системи Fe–B–C та поверхня термодинамічної стійкості розплаву (— діаграма Fe–B, — діаграма Fe–C, — лінії евтектики, — — поверхня термодинамічної стійкості розплаву Fe–B–C)

Отримані в даній роботі експериментальні результати дозволили побудувати поверхню ліквідусу, а розрахункові дані – поверхню термодинамічної стійкості

розплаву (рис. 4.9). Великий вплив на структурний стан та фазові перетворення в сплаві має процес утворення первинних фаз. Наразі не відомі дані щодо визначення та дослідження однорідності розплаву сплавів системи Fe–B–C.

В даній роботі вперше із врахуванням внеску в енергії Гіббса розплаву Fe–B–C першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу отримано залежності температури термодинамічної стійкості розплаву від вмісту бору та вуглецю в сплаві та побудовано поверхню концентраційної аномалії, вище якої відбудеться значне зменшення кількості стабільних мікрокомплексів в розплаві.

Дослідження, проведені в даній роботі, показують, що для збільшення однорідності розплаву Fe–B–C, що не містить мікрокомплекси у вигляді мікроділянок з ближнім порядком, в якому первинними кристалами були фази γ -Fe, борид заліза Fe_2B або бороцементит $Fe_3(CB)$, необхідно виконати додатковий нагрів не менше ніж на 150 °C.

Для сплавів, за вмістом бору та вуглецю наближених до квазібінарного перерізу, для отримання однорідного розплаву потрібно виконати додатковий нагрів розплаву більш ніж на 200 °C.

4.2.2. Розрахунок спінодалі розплаву системи Fe–B–C з використанням вільної енергії розплаву

Вільна енергія фази, як відомо, є функцією незалежних змінних

$$F = F(V, T, x_i),$$

де V – об'єм, T – температура, x_i – масовий вміст елементів, $i=1, 2, 3, 4$ ($x_1=x_{Fe}$, $x_2=x_B$, $x_3=x_C$, $x_4=x_{Va}$).

За умов, що відсутня зовнішня сила та об'єм не змінюється ($V = \text{const}$, $p = \text{const}$), повний диференціал енергії Гельмгольца має вигляд:

$$dF = dU - d(TS) + d(pV) = -SdT + \sum_{i=1}^4 \mu_i dx_i.$$

Вільну енергію фази за квазіхімічним методом визначали за формулою:

$$\begin{aligned}
F = & 11(N_1N_1v_{11} + N_1N_2v_{12} + N_1N_3v_{13} + N_2N_2v_{22} + \\
& + N_3N_3v_{33} + N_3N_4v_{34} + N_2N_4v_{24} + N_1N_4v_{14}) + \\
& + 11kT((N_1 + N_2 + N_3 + N_4)\ln(N_1 + N_2 + N_3 + N_4) - \\
& - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 - N_3 \ln N_3 - N_4 \ln N_4)
\end{aligned} \tag{4.10}$$

де T – температура (К), v_{ij} – енергія взаємодії компонентів (Дж/моль).

Для розрахунку вільної енергії розплаву були використані значення енергії взаємодії між компонентами з робіт [149, 177, 252–254]. Суму знаходимо за всіма i та j за умови, що $i \neq j$.

Для визначення стійкості розплаву повинна виконуватись умова $dD = 0$.

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{x_1x_2x_3x_4} dT + \left(\frac{\partial D}{\partial x_1}\right)_{Tx_2x_3x_4} dx_1 + \left(\frac{\partial D}{\partial x_2}\right)_{Tx_1x_3x_4} dx_2 + \left(\frac{\partial D}{\partial x_3}\right)_{Tx_1x_2x_4} dx_3 + \left(\frac{\partial D}{\partial x_4}\right)_{Tx_1x_2x_3} dx_4 = 0. \tag{4.11}$$

Умова (4.11) виконується, якщо

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{x_1x_2x_3x_4} = 0, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial x_1}\right)_{Tx_2x_4x_3} = 0, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial x_2}\right)_{Tx_1x_3x_4} = 0, \\
\left(\frac{\partial D}{\partial x_3}\right)_{Tx_1x_2x_4} dx_3 = 0, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial x_4}\right)_{Tx_1x_2x_3} dx_4 = 0.
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Отримана система рівнянь (4.12) була розв'язана в чисельному виді з застосуванням математичного пакету Maple.

Результат розв'язку системи (4.12) представлений на рис. 4.10.

За результатами розрахунків, проведених в даній роботі, із використанням квазіхімічного методу, показано, що для отримання однорідного розплаву Fe–В–С, в якому первинними кристалами була фаза γ -Fe, борид заліза Fe_2B або бороцементит $\text{Fe}_3(\text{CB})$, необхідно виконати нагрів вище ліквідусу більше ніж на 180–200 °С.

Для сплавів, за вмістом бору та вуглецю наближених до квазібінарного перерізу, для отримання однорідного розплаву потрібно виконати додатковий нагрів розплаву більш ніж на 220–250 °С. Таким чином, узальнюючи отримані в даному розділі результати розрахунків термодинамічної стійкості розплавів Fe–В–С в концентраційному трикутнику γ -Fe– Fe_2B – Fe_3C із застосуванням енергії

Гіббса та з урахуванням флуктуаційних процесів та квазіхімічного методу, можна дійти висновку, що нагрів розплаву Fe–B–C не менш ніж на 180–200 °C в залежності від вмісту бору та вуглецю в сплаві призведе до зменшення кількості термодинамічно стійких мікрокомплексів.

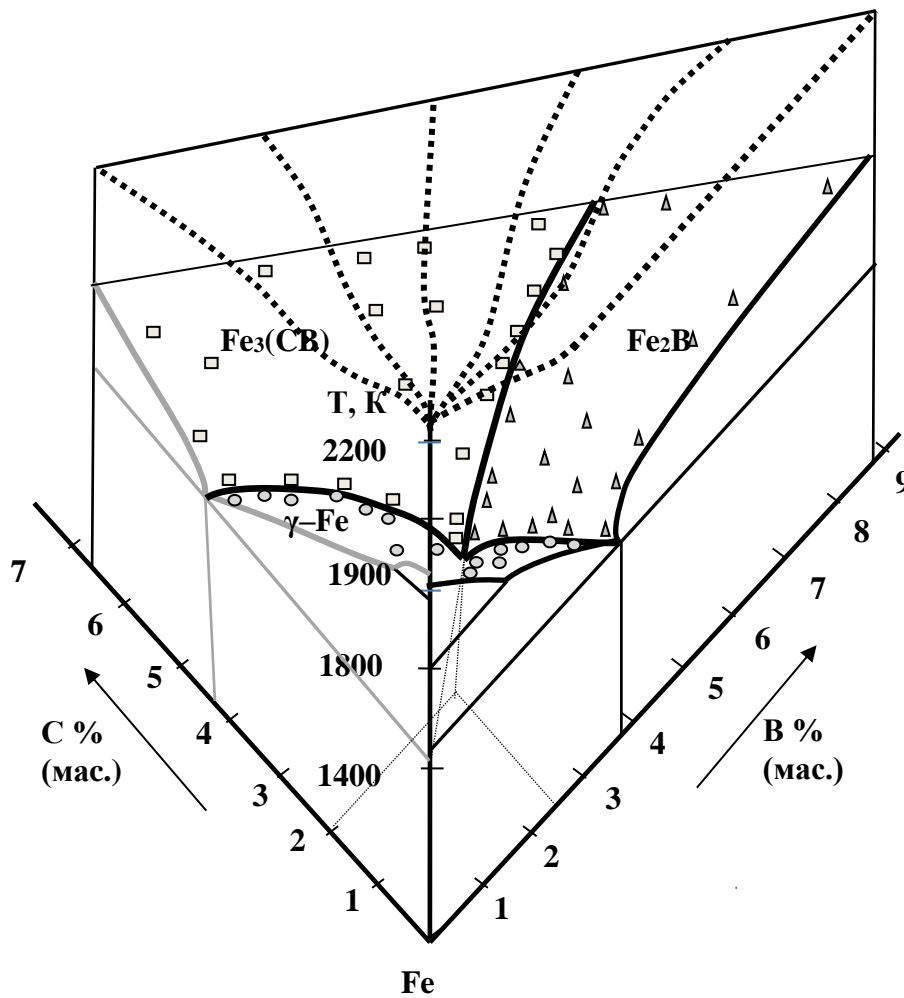


Рисунок 4.10 – Діаграма стану системи Fe–B–C та поверхня термодинамічної стійкості розплаву (— — діаграма Fe–B, — — діаграма Fe–C, — — лінії евтектики, ... — поверхня термодинамічної стійкості розплаву Fe–B–C)

Отриманий результат свідчить про те, що легування вуглецем сплавів системи Fe–B майже не змінює температуру нагріву вище лінії ліквідусу для збільшення однорідності розплаву.

4.3. Висновки до розділу 4

1. Вперше із використанням термодинамічного методу, запропонованого в розділі 3 та адаптованого для тернарної системи Fe–В–С, з урахуванням в енергії Гіббса внеску наближення першого ступеня високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу отримано залежності температури термодинамічної стійкості розплаву Fe–В–С від вмісту бору та вуглецю в сплаві.

2. Для перевірки достовірності отриманих теоретично результатів, був виконаний теоретичний розрахунок з використанням енергії Гімгольца з урахуванням внеску наближення першого ступеня високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу та отримано поверхню термодинамічної стійкості розплаву Fe–В–С.

3. Отримано залежності температури термодинамічної стійкості розплаву від вмісту бору та вуглецю в сплаві та побудовано поверхню концентраційної аномалії, яка відповідає значному зменшенню стабільних мікрокомплексів в розплаві. Показано, що нагрів розплаву Fe–В–С не менш ніж на 180–200 °С вище лінії ліквідусу в залежності від вмісту бору та вуглецю в сплаві призведе до зменшення кількості термодинамічно стійких мікрокомплексів.

4. Показано, що легування вуглецем сплавів Fe–В майже не впливає на температуру нагріву вище лінії ліквідусу для зменшення кількості термодинамічно стійких мікрокомплексів в рідкому металі. Для отримання більш однорідного розплаву Fe–В–С, що не містить мікронеоднорідної структури у вигляді мікроділянок з ближнім порядком, в якому первинними кристалами є фаза γ -Fe, необхідно виконати нагрів на 150–170 °С вище лінії ліквідусу. Для сплавів, за вмістом бору та вуглецю наближених до квазібінарного перерізу, для значного зменшення кількості стабільних мікрокомплексів потрібно виконати нагрів розплаву більш до 200 °С вище лінії ліквідусу. Розрахована площина термодинамічної стійкості розплаву узгоджується з

результатами експериментальних досліджень, представлених в даній роботі, а саме з площиною концентраційної аномалії, яку отримано для сплавів системи Fe–B–C.

5. За результатами експериментальних досліджень побудовано поверхню ліквідусу у сплавах системи Fe–B–C та зроблено уточнення точки перетину двох моноваріантних евтектик – γ -Fe+Fe₂B та γ -Fe+Fe₃(CB), та перитектики Fe₂B+ Fe₃(CB) – при вмісті бору 2,9 % мас. та вуглецю 1,3 % мас. та температурі 1102 °C. Зроблено уточнення щодо координати точки перитектики на квазібінарному перерізі: при вмісті бору 5,0 % мас. та вуглецю 3,0 % мас. та температурі 1302 °C.

4.4. Список використаних джерел у розділі 4

У розділі 4 використані джерела [123–124, 131, 137–138, 140–142, 147–148, 150, 179–182, 193, 195, 202–203, 209, 214–216, 247–251]. Їх найменування представлені у загальному списку використаних джерел.

Результати розділу 4 надруковані в статтях [1, 6, 18, 47] із списку опублікованих праць за темою дисертації.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ШВИДКОСТІ ОХОЛОДЖЕННЯ ТА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПРИ БЕЗПЕРЕРВНОМУ ЛИТТІ СТАЛЕЙ

5.1. Дослідження впливу швидкості охолодження та хімічного складу на формування структурного стану при безперервному литті сталей

В даній главі досліджено вплив вмісту вуглецю ($C=0,35-0,55$ % мас.), марганцю та кремнію, температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження на формування структурних складових сталей.

В роботах [20–28] наведено результати досліджень взаємного впливу марганцю та кремнію на перитектичне перетворення. Автори статті [20] показали, що при легуванні сталі марганцем та кремнієм відбувається зсув на діаграмі точки перитектики до вмісту вуглецю $0,68$ % мас. та при кристалізації сплаву можливе співіснування фаз – L , δ та γ -заліза. За результатами досліджень [28] було показано, що перитектичне перетворення в сталі $Fe-C-0,32Si-1,6Mn-0,01P-0,015S$ відбувається при вмісті вуглецю до $0,43$ % мас. Автори роботи [34] показали, що при збільшенні вмісту марганцю в сталі, ділянка перитектичного перетворення зменшується, а при вмісті вуглецю більш ніж $0,43$ % мас. та марганцю – $0,9$ % мас. перитектичне перетворення відсутнє.

Таким чином, наразі інформація щодо впливу вмісту вуглецю, марганцю та кремнію на перитектичне перетворення при безперервному литті суперечлива. В даній дисертаційній роботі виконано дослідження визначення вмісту вуглецю, марганцю та кремнію на перитектичне перетворення при безперервному литті.

В даному розділі виконано порівняння особливості формування структури вуглецевих сталей після безперервного лиття (БЛЗ) та нагріву сталей вище лінії ліквідусу на 50 ± 10 °C та 150 ± 10 °C з подальшим охолодженням зі швидкостями $\sim 10-10^3$ °C/с. Система $Fe-C-Si-Mn$ є однією з базових систем, на основі якої можуть бути створені найбільш важливі високоміцні та високопластичні сталі, що мають широке застосування для металопрокату масового виробництва, зокрема, конструкційних сталей.

Як відомо з літературних джерел, при безперервному литті сталей (БЛЗ), в яких відбувається перитектичне перетворення, можливе утворення нерівномірної оболонки та поздовжнього розтріскування [18–25]. Появу тріщин пов'язують з перитектичною реакцією, в результаті фазових перетворень: розплав (L)→ферит (δ)→аустеніт (γ). Схильність сталей до розтріскування сильно залежить від хімічного складу сталей та параметрів процесу виготовлення злитку, таких як швидкість охолодження. В результаті перитектичного перетворення виникає некогерентність границь фаз (до 6%) між δ -феритом та аустенітом, крім того, ці фази мають різну теплопровідність, що сприяє утворенню тріщин при безперервному литті [18–25]. Окрім наведених вище причин, існують ще різні пояснення утворення тріщин при затвердінні сталі при безперервному литті: максимальна термічна усадка зміщується вліво зі збільшенням переохолодження [18–25]; коли виникає напруження або деформація стиснення затверділої оболонки, що перевищує критичне значення міцності на розрив та інші [18–25].

Одним із методів впливу на утворення структури при безперервному литті сталі є регулювання хімічного складу сталі. Також залишається не вирішеним до кінця питання щодо формування фазового складу при кристалізації зі зміною вмісту вуглецю, марганцю та кремнію в сталі. Було проведено дослідження безперервно литих вуглецевих сталей з вмістом вуглецю $C=0,35-0,60$ % мас., вмістом марганцю від 0,40 % мас. до 0,80 % мас. та кремнію від 0,16 до 0,50 % мас. для безперервного лиття, які можуть бути використані як конструкційні сталі (табл. 2.1). Сталеві заготовки $\varnothing 450$ мм з різним вмістом вуглецю, марганцю та кремнію були отримані в результаті безперервного лиття (БЛЗ) в промислових умовах МЗ «Дніпросталь» та лабораторних, наближених до промислових. Основний вплив на формування дендритної структури за перерізом безперервно литих заготовок надає режим прискореного охолодження в кристалізаторі та в зоні вторинного охолодження. Мікроструктура кіркової зони БЛЗ, швидкість охолодження якої була максимальна – близько $\sim 10^3$ °C/с, складається з кристалів заліза, які мають гілки першого та другого порядку, що свідчить про їх утворення з розплаву (рис. 5.1, а).

Слід зазначити, що при великих швидкостях охолодження $\sim 10^3$ °C/с процес кристалізації відбувається не за рівноважною діаграмою Fe–C. При кристалізації в умовах швидкісного охолодження, в залежності від вмісту вуглецю, марганцю та кремнію в сталі, можливі фазові перетворення: $L \rightarrow L+\delta \rightarrow \gamma$ [18]; $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$ [34].

За результатами авторів [18–24] в сталях з вмістом вуглецю 0,1–0,35 % мас., кремнію 0,2–0,45 % мас. та марганцю 0,6–1,2 % мас. при безперервному литті спостерігали перитектичне перетворення. При вмісті вуглецю 0,1–0,16 % мас., кремнію 0,2–0,35 % мас. та марганцю 0,6–0,8 % мас. при безперервному литті вивчали утворення тріщини при перитектичному перетворенні [28–29]. Показано [28–29], що на γ -кристалах заліза спостерігаються деформаційні смуги, що свідчать про перитектичне перетворення в сталі. Дослідження зразків плавки № 10 (з вмістом вуглецю 0,36 % мас., кремнію 0,21 % мас. та марганцю 0,74 % мас.) показали, що в зоні швидкого охолодження відбувається утворення дендритів заліза, які мають більші розміри, сформовану вісь першого порядку та частково – другого, у порівнянні з дендритами зразків плавок № 5, 7 12 (рис. 5.1). При вмісті вуглецю до 0,36 % мас., кремнію до 0,21 % мас. та марганцю до 0,74 % мас. в злитках в структурі дендритів заліза спостерігали дефектність – наявність мікропор округлої форми, які можуть виникати при кристалізації при БЛЗ. Крім того, в структурі спостерігали «деформаційні смуги», які мають однаковий напрямок. Це може бути доказом того, що в сталі відбувається перитектичне перетворення, де первинною фазою є δ -ферит (рис. 5.2, а), що узгоджується з результатами наведеними авторами [34]. При збільшенні вмісту вуглецю до 0,46 % мас., кремнію до 0,34 % мас. та марганцю до 0,65 % мас. (зразок № 17) в сталі дендрити мають менші розміри у порівнянні зі зразками з вмістом вуглецю 0,36 % мас., кремнію 0,21 % мас. та марганцю 0,74 % мас. (зразок № 10) (рис. 5.2, б). На дендритах спостерігали утворення «зморшок шорсткості». З літературних джерел відомо [18, 30], що можливе співіснування фаз: L, γ та δ .

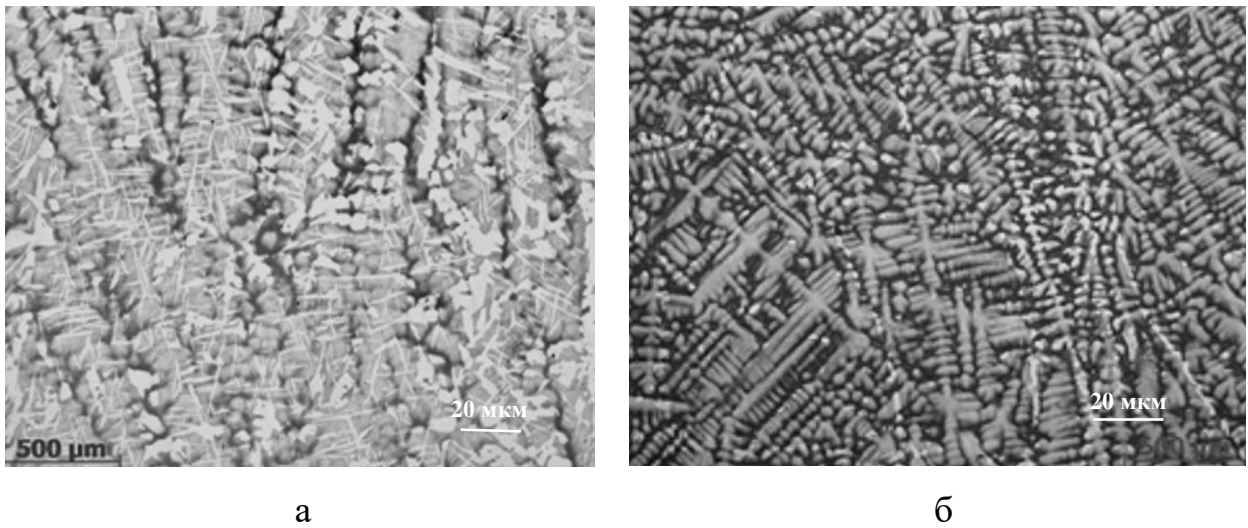


Рисунок 5.1 – Мікроструктура зразків на 90 % R (22,5 мм від поверхні):

а) плавки № 11526, $\times 50$, б) плавки № 5, $\times 50$

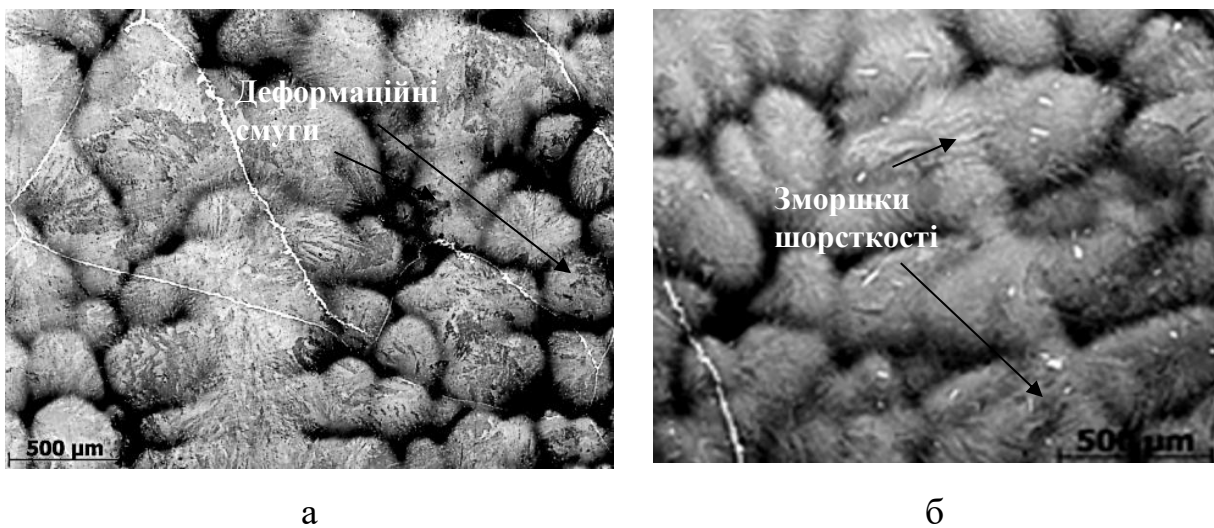


Рисунок 5.2 – Мікроструктура зразків плавки: а) № 10, $\times 500$, б) № 17, $\times 500$

Співіснування фаз – $L+\gamma+\delta$ можливе на дендритах γ -заліза БЛЗ при збільшенні вмісту вуглецю до 0,5 % мас. в інтервалі 10–20 °С та протягом 0,05 с [18, 30]. Цього часу достатньо, щоб встигли сформуватись «зморшки шорсткості», що свідчить про проходження в сталі перитектичного перетворення (рис. 5.2, б). Отже, при збільшенні вмісту вуглецю до 0,46 % мас., кремнію 0,34 % мас. та марганцю 0,65 % мас. в сталі перитектичне перетворення

відбувається, але в дуже вузькому температурному інтервалі (рис. 5.2, б), що узгоджується з результатами робіт [18, 30].

Для зразків 5–7, що містять вуглецю більш ніж 0,5 % мас., марганцю 0,70 % мас., кремнію – 0,45 % мас., в поверхневій зоні спостерігали утворення більш дисперсних дендритів, що мали вісь як першого, так і другого порядку (рис. 5.3, 5.4). На дендритах не спостерігали ані «деформаційні смуги», ані «зморшки шорсткості», що свідчить про те, що утворення δ -фериту не відбулось. Як видно з рис. 5.4, при збільшенні вмісту вуглецю та кремнію в сталі дисперсність дендритів зростає, у порівнянні з зразками № 16, № 17, № 15 (рис. 5.2, б).

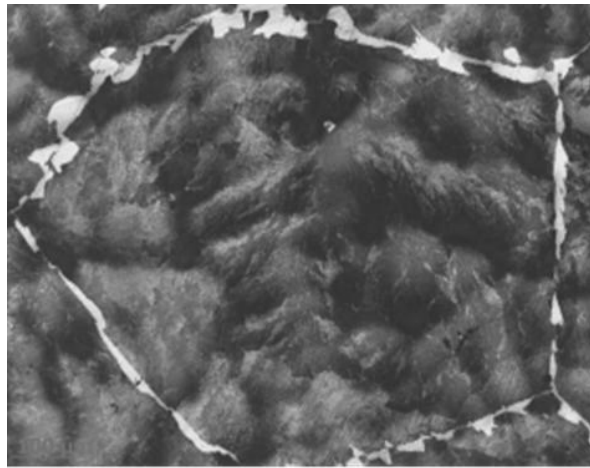


Рисунок 5.3 – Мікроструктура зразків плавки № 5, $\times 500$

Слід зазначити, що на дендритах зразків № 5, 7, 12 в зоні кристалізатора не спостерігали утворення деформаційних смуг або «зморшок шорсткості» (рис. 5.3).

Отриманий результат можна пояснити тим, що при даному вмісті легуючих елементів та при швидкості охолодження 10^3 °C/c виникає велике переохолодження сталі, що сприяє утворенню дендритів аустеніту безпосередньо з розплаву. Таким чином, в сталі реалізуються фазові перетворення – $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$. Отримані результати добре узгоджуються з результатами, наведеними в роботі [28, 34] – в сталі при вмісті вуглецю більш ніж 0,49 % мас. та марганцю 0,75 % мас. перитектичне перетворення відсутнє. Аналіз результатів, отриманих в даній роботі показав, що при збільшенні вмісту

марганцю $\geq 0,75$ % мас. та кремнію $\geq 0,4$ % мас. в сталі відбувається пригнічення первинної фази δ -фериту та безпосередньо з розплаву відбувається утворення дендритів аустеніту.

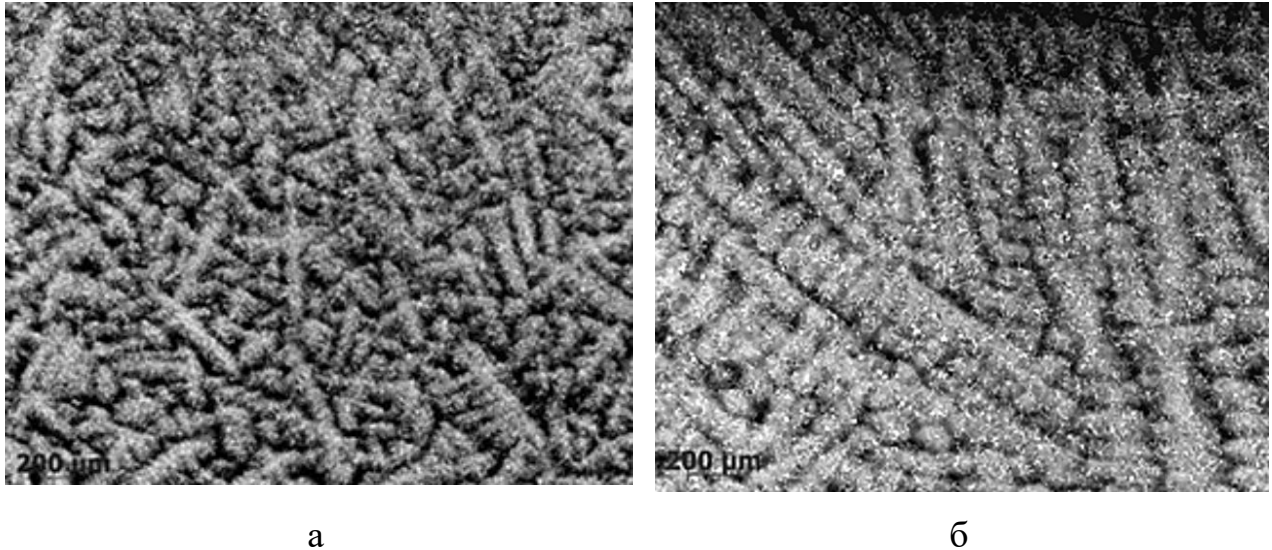


Рисунок 5.4 – Мікроструктура зразків на 90 % R (22,5 мм від поверхні):

а) 7, $\times 50$, б) 12, $\times 50$

При подальшому охолодженні сталей нижче критичної точки A_{r3} відбувається утворення надлишкового фериту по границях аустенітних зерен (рис. 5.4–5.7). Крім цього, спостерігаються зони, збагачені марганцем та кремнієм (ділянки світлого кольору). При охолодженні сталі №10 з вмістом вуглецю 0,36 % мас., кремнію 0,21 % мас. та марганцю 0,74 % мас. нижче критичної точки A_{r3} до температури навколишнього середовища відбувається розпад аустеніту на ферито-карбідну суміш (рис. 5.5). За результатами рентгеноструктурного аналізу сталі №10 (з вмістом C=0,36 % мас., Si=0,21 % мас., Mn=0,74 % мас.) було виявлено наступні фази: α -Fe, складні карбіди – $Fe_{0,4}Mn_{3,6}C$, фази – $FeMn_3$, Fe_2Si (рис. 5.5, в). В мікроструктурі сталі, в міждендрітному просторі фіксували утворення сегрегаційних ділянок марганцю та кремнію, об'ємна частина яких досягала 10–15 % в центральній частині та до 18–20 % в поверхневій. Дослідження структурних складових зразків сталі №5 показали, що в результаті фазових перетворень при кімнатній температурі сформувались наступні структурні складові у вигляді мікрovidілень: складні

карбіди – $\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{3,6}\text{C}$, $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_3\text{C}$, FeSiC , фази – Fe_2MnSi , Fe_5Si_3 та $\text{Fe}_{0,68}\text{Mn}_{6,4}\text{Si}_2$ (рис. 5.5, в).

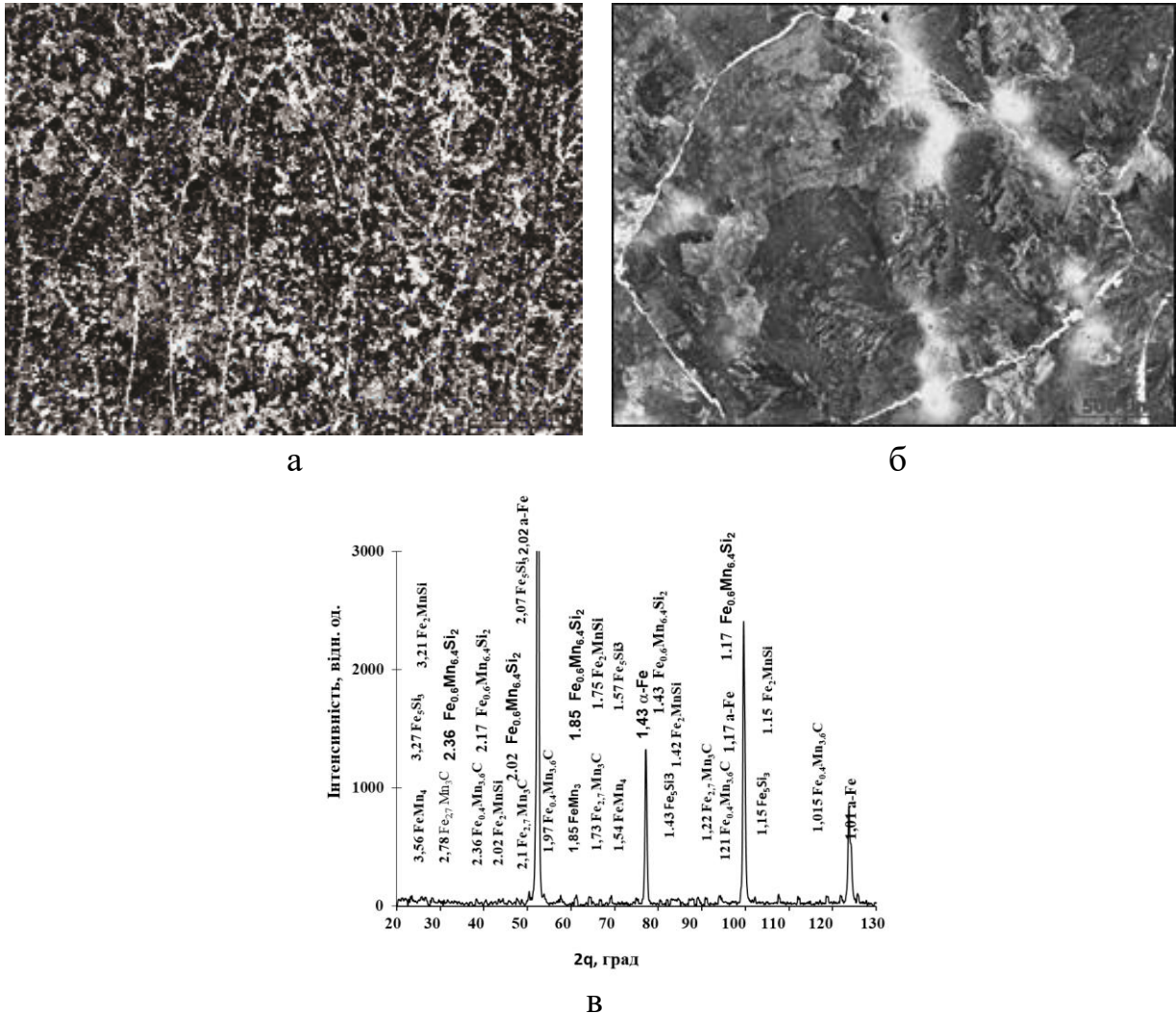


Рисунок 5.5 – Дослідження металу зразку № 10: а) мікроструктура поверхні на 90 % R (22,5 мм від поверхні), $\times 50$, б) мікроструктура центральної частини, $\times 50$, в) дифрактограма

На рис. 5.6 наведені мікроструктури кромки та центральної частини зразку №7, після травлення поверхні шліфів розчином HNO_3 , та дифрактограма. В поверхневій зоні сталі №7 при кімнатній температурі спостерігали утворення фериту по границях зерен та окремих ділянок мартенситу (рис. 5.7, а).

Крім того, фіксували більш рівномірний розподіл сегрегаційних ділянок та зменшення їх об'ємної частки до 7–10 %. На відстані 0,5 радіусу заготовки спостерігали, окрім фериту та перліту, утворення окремих ділянок мартенситу та

бейніту в міждендритних ділянках, а в центральній частині злитку спостерігали перліт з величиною міжпластинчастої відстані менше 0,2 мкм (рис. 5.6, б). В поверхневій зоні сталі зразку № 7 спостерігали збільшення об'ємної частки мартенситу (рис. 5.6, а).

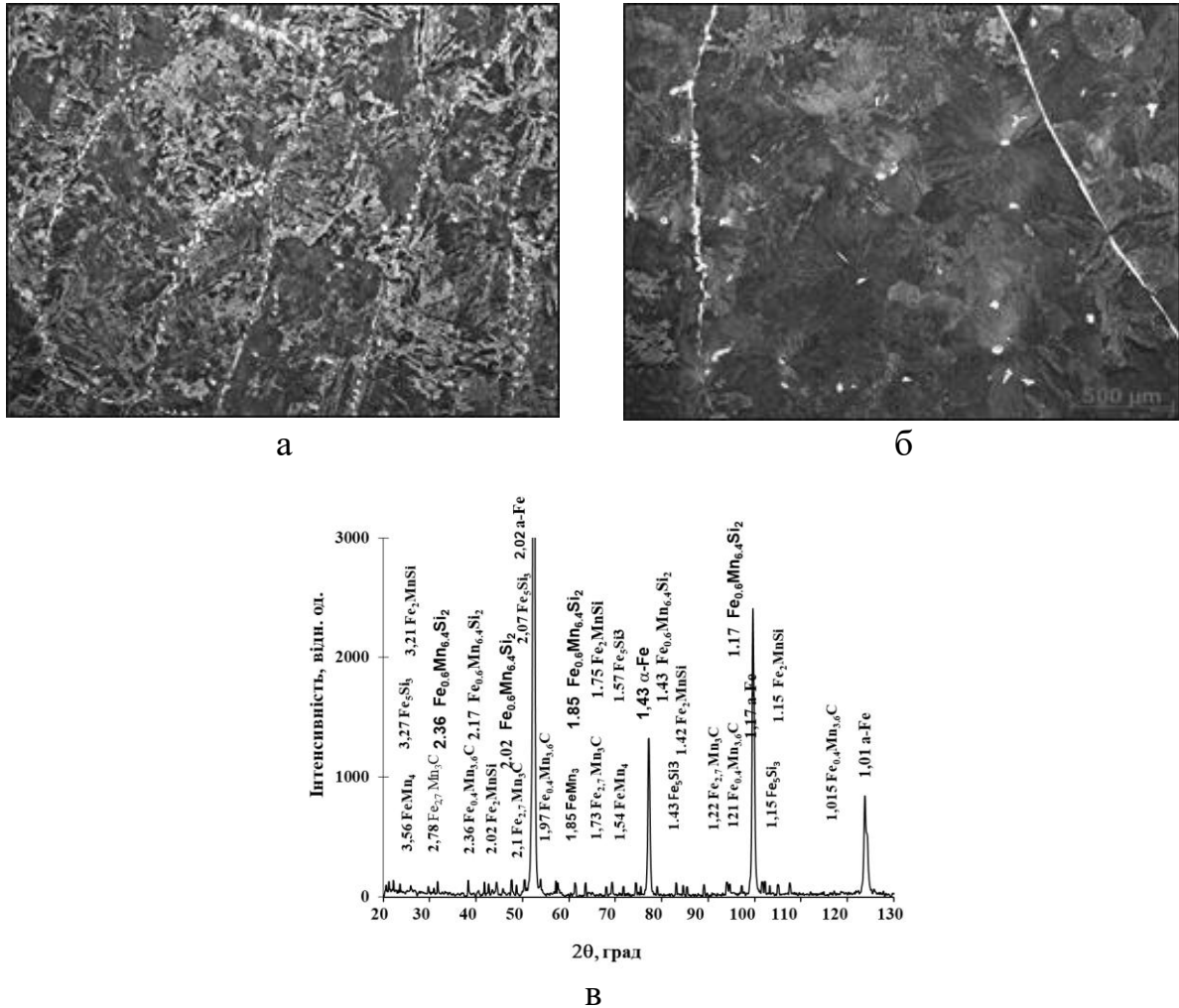


Рисунок 5.6 – Дослідження металу зразку № 5: а) мікроструктура поверхні на 90 % R (22,5 мм від поверхні), $\times 50$, б) мікроструктура центральної частини, $\times 50$, в) дифрактограма

При зменшенні вмісту кремнію в сталі майже до 0,18 % мас. та марганцю до 0,61 % мас. спостерігали утворення наступних фаз: складний карбід – $\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{3,6}\text{C}$, FeSiC та фази – Fe_5Si_3 , $\text{Fe}_{0,68}\text{Mn}_{6,4}\text{Si}_2$.

При такому вмісті елементів в сталі не утворюється карбід з великим вмістом марганцю – $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_3\text{C}$ та фаза Fe_2MnSi (рис. 5.6). Подальше зменшення вмісту кремнію в сталі до 0,16 % мас. (зразок № 12) сприяє утворенню складних

карбідів, що містять тільки марганець $Fe_{0,4}Mn_{3,6}C$, $Fe_{2,7}Mn_3C$ (рис. 5.7). На всіх зразках дослідних сталей по границях зерен спостерігали утворення надлишкового фериту. Слід зазначити, що при збільшенні вмісту вуглецю, кремнію та марганцю в сталі площі ділянок сегрегації марганцю та кремнію зменшуються, та вони мають більш рівномірний розподіл в сталі, що можна пояснити особливостями утворення дендритів твердого розчину заліза (зменшення розміру дендритів, формування першої та другої осі, та інше).

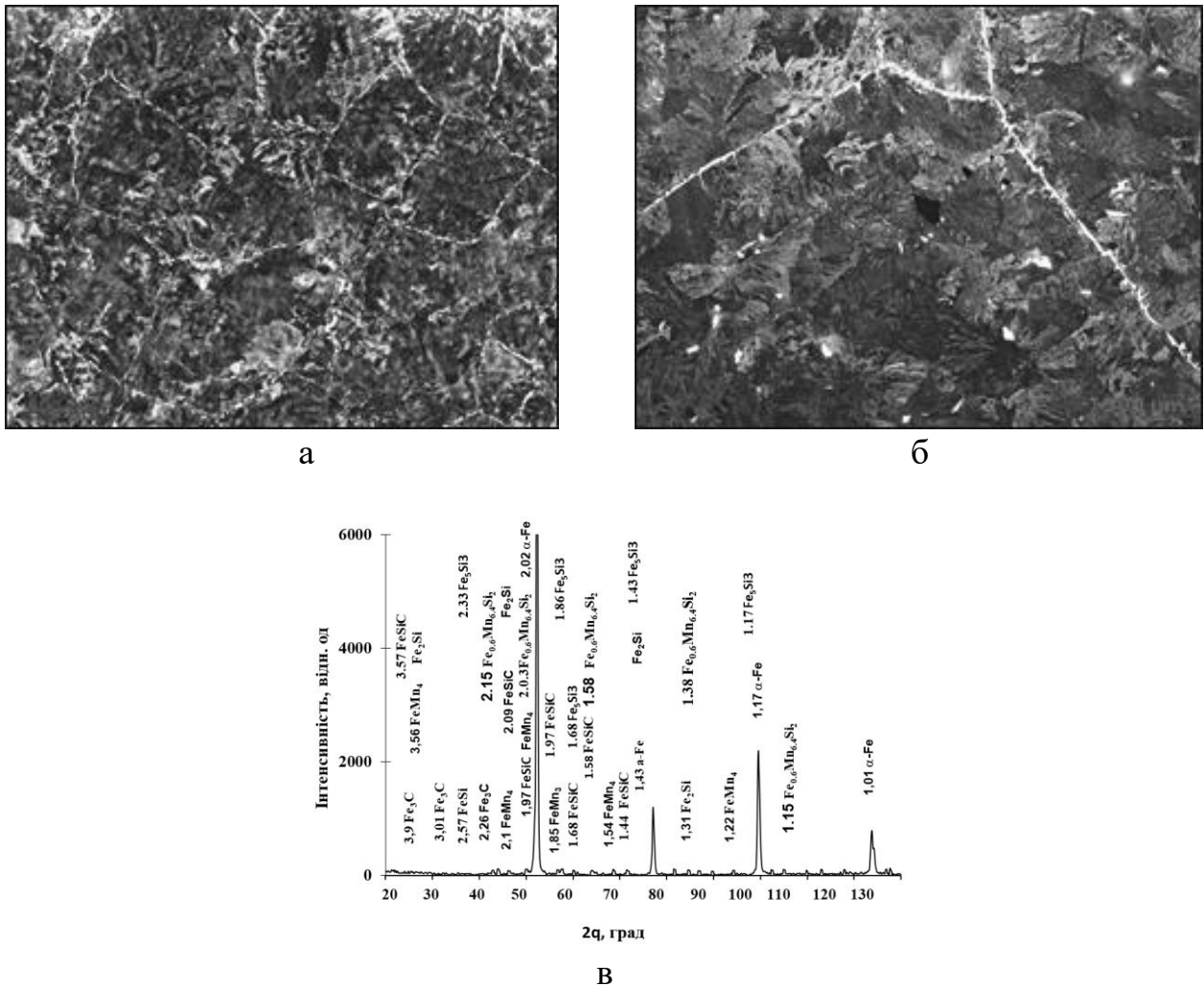


Рисунок 5.7 – Дослідження металу зразку № 7:

- а) мікроструктура поверхні на 90 % R (22,5 мм від поверхні), $\times 50$,
 б) мікроструктура центральної частини, $\times 50$, в) дифрактограма

Таким чином, в мікроструктурі дослідної сталі спостерігали ділянки з різними особливостями утворення дендритів твердого розчину заліза. Утворення

структурних складових в дослідних сталях можна пояснити нерівномірним розподілом марганцю, який схильний до міждендритної сегрегації при кристалізації сталі [18, 28, 34].

Отже, завдяки легуванню марганцем та кремнієм розпад аустеніту $\gamma \rightarrow \alpha$ в сегрегаційних ділянках починається при більш низькій температурі. У результаті прискореного охолодження ($\sim 10^3$ °C/c) в ділянках аустеніту з підвищеним вмістом марганцю перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ може відбуватися за бездифузійним та проміжним механізмом, що призводить до формування структур з голчастою морфологією. Отримані результати свідчать про те, що у об'ємі сталі з меншим вмістом марганцю, розпад переохолодженого аустеніту відбувався за дифузійним механізмом з утворенням тонкодиференційованого перліту. Таким чином, структурна неоднорідність, яка спостерігається в дослідних сталях, обумовлена дендритною ліквідацією хімічних елементів.

Крім того, слід зазначити, що дендрити зовнішньої частини (кірки) зразків мають вміст марганцю 0,2 % мас., а кремнію – 0,38 % мас. В міждендритному просторі вміст марганцю зростає до 0,7 % мас., а кремнію до 0,5 % мас.

Чим ближче до центру заготовки, тим менша швидкість охолодження, та тим більші за розміром так звані «сліди» дендритної структури. На відстані $\frac{1}{2}$ радіусу заготовки, яка була охолоджена зі швидкістю 10 °C/c, в міждендритному просторі вміст марганцю складав 0,72 % мас., а кремнію – 0,56 % мас., що ймовірно пов'язано з рухом фронту кристалізації та відтісненням надлишкової концентрації марганцю та кремнію.

Отриманий результат можна пояснити тим, що зміни коефіцієнтів розподілу між вмістом марганцю та кремнію в дендриті та міждендритному просторі, на думку авторів статті [27], викликані перитектичною реакцією. Перитектична реакція призводить до зменшення зворотної дифузії, що збільшує концентрацію марганцю та кремнію в залишковому розплаві, а потім, в міждендритному просторі [27]. Відомо, що при збільшенні вмісту вуглецю в сталі, збільшується мікросегрегація марганцю [29]. В центральній частині, яка була охолоджена зі швидкістю 1–3 °C/c, спостерігали зменшення міждендритного

простору, вміст кремнію та марганцю був майже таким, як вміст цих елементів в сталі. Автори роботи [24] вказують, що в сталі з вмістом марганцю 2 % мас. та кремнію 0,5 % мас. можливе утворення мікросегрегацій в междендритному просторі, де концентрації елементів можуть бути близькими до $\sim 1\%C$, $\sim 1-2\%Si$, $\sim 4-6\%Mn$.

На підставі експериментальних результатів, отриманих в даній роботі, встановлено, що за перерізом зразків сталі коефіцієнт дендритної ліквідації кремнію залишається постійним і становить 1,7; марганцю – змінюється незначно: від 2,26 в поверхневих шарах до 2,34 в центральних шарах. В результаті безперервного лиття сталі спостерігали мікросегрегації марганцю та кремнію в міждендритному просторі, на що вказують автори робіт [24, 27, 29, 34].

Слід зазначити, що в даній роботі був проведений розрахунок розчинності вуглецю, марганцю та кремнію в δ - та α -фериті, в аустеніті та цементиті сплавів системи Fe–Mn–Si–C з застосуванням квазіхімічного методу [202–203].

Результати розрахунків з використанням квазіхімічного методу показали, що в δ -фериті може розчинятись до 0,9 % мас. вуглецю, марганцю до 3,5 % мас., кремнію – 0,25 % мас. Це дозволяє пояснити отримані результати щодо мікросегрегації марганцю, кремнію та вуглецю. Надлишок елементів відтісняється в розплав, та починається утворення дендритів аустеніту, в яких за результатами розрахунків максимальний вміст вуглецю може досягати 7,3 % ат. (1,76 % мас.), марганцю 6,45 % ат. (2,43 % мас.) та кремнію 2,1 % ат. (0,93 % мас.). Встановлено, що в цементиті максимальний вміст вуглецю може бути до 6,95 % мас., марганцю до 1,5 % мас., а кремнію до 0,35 % мас. Максимальна розчинність елементів в α -фериті становить: вуглецю – 0,017 % мас., марганцю – 1,5 % мас., кремнію – 1,3 % мас. Отже, надлишок елементів (марганцю, кремнію та вуглецю) відтісняється в міждендритний простір. Отримані результати щодо розчинності елементів в фазах дозволяють вибрати раціональний вміст хімічних елементів в сталі. Слід зазначити, що для даних сталей вміст марганцю $\geq 0,75$ % мас. та кремнію $\geq 0,45$ % мас. повинен складати відповідно до проведених в даній роботі розрахунків. При вмісті вуглецю,

марганцю та кремнію більше, ніж межа їх розчинності, в сталі відбувається утворення окремих включень (складних карбідів, силіцидів та інших сумісних сполук), які можуть сприяти дисперсному зміцненню сталі. В поверхневій зоні (на 90 % R (22,5 мм від поверхні)) зразку № 5 зерна мають розміри 3–4 номери, та окремі – 4 номери, а в центральній частині – 2 номери. Для зразку №7 в поверхневій зоні відбувається утворення зерен, що мають розмір в центральній частині 3–4, а окремі – 5 номер (рис. 5.8). Таким чином, збільшення вмісту вуглецю в сталі до 0,57 % мас. сприяє зменшенню розміру зерна при безперервному литті сталі (рис. 5.8).

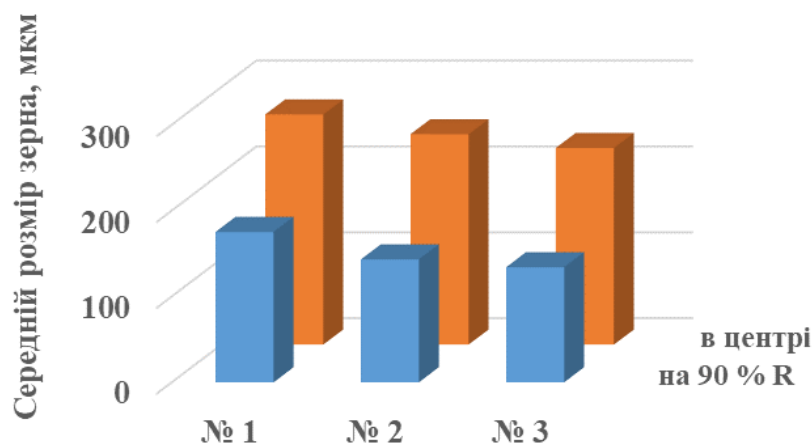


Рисунок 5.8 – Вплив вмісту хімічних елементів в сталях на розмір зерна дослідних сталей

Досить часто для визначення температури ліквідусу сталі використовують співвідношення $T_L = T_L^0 + \sum_i f([\% X_i])$, яке, за думкою авторів роботи [38], має велику похибку у порівнянні з експериментальними результатами. Окрім цього, слід зазначити, що параметр T_L^0 – температура плавлення чистого заліза за результатами досліджень інших авторів може мати значення 1534 °С, 1536 °С, 1538 °С, а γ -фази – 1491 °С, 1526 °С, 1528 °С, в залежності від чистоти заліза [38]. В даній роботі для визначення температури ліквідусу та солідусу дослідних сталей було використане співвідношення Schurmann та Stisovic:

$$T_L = T_L^0 + A_{\delta,\gamma} \left([\%C] + \sum_i [\%X_i] (1 + a_{\delta,\gamma}^i + b_{\delta,\gamma}^i [\%X_i]) \right) +$$

$$+ B_{\delta,\gamma} \left([\%C] + \sum_i [\%X_i] (1 + a_{\delta,\gamma}^i + b_{\delta,\gamma}^i [\%X_i]) \right)^2, \quad (5.1)$$

де коефіцієнти рівняння мають значення:

$$A_{\delta} = -76,77; A_{\gamma} = -58,74; B_{\delta} = -6,89; B_{\gamma} = -4,64,$$

а значення інших коефіцієнтів брали з роботи [38].

Таким чином, температура ліквідусу для зразка сталі №5 склала 1497 °С, №7 – 1497 °С, №12 – 1497 °С, №16 – 1512 °С та №10 – 1519 °С. Для визначення впливу вмісту марганцю та кремнію на температуру ліквідусу в даній роботі запропоновано наступну термодинамічну модель. За умов рівноважного стану використано рівняння:

$$G_L = G_{\delta} + G_{L1}, \quad (5.2)$$

де G_L – енергія Гіббса розплаву, G_{δ} – енергія Гіббса δ -заліза, а G_{L1} – енергія Гіббса надлишкового розплаву після утворення δ -фериту. Для отримання рівнянь енергії Гіббса розплаву використано термодинамічний підхід, запропонований в розділі 3.

Енергія Гіббса розплаву:

$$G_L = G_C^0 x_C + G_{Fe}^0 x_{Fe} + G_{Mn}^0 x_{Mn} + G_{Si}^0 x_{Si} + x_C x_{Fe} L_{Fe:C} + x_C x_{Mn} L_{Mn:C} + x_C x_{Si} L_{Si:C} +$$

$$+ x_{Mn} x_{Fe} L_{Fe:Mn} + x_{Si} x_{Fe} L_{Fe:Si} + x_{Si} x_{Mn} L_{Si:Mn} + x_{Mn} x_C x_{Fe} L_{Fe:CMn} + x_{Si} x_C x_{Mn} L_{Mn:CSi} + x_{Fe} x_C x_{Si} L_{Si:CFe} +$$

$$+ x_{Mn} x_{Fe} x_{Si} L_{Mn:FeSi} + x_{Si} x_{Mn} x_C x_{Fe} L_{Fe:CSiMn} - \frac{1}{TRZ} \left((x_C x_{Fe} L_{Fe:C})^2 + (x_C x_{Mn} L_{Mn:C})^2 + (x_C x_{Si} L_{Si:C})^2 + \right.$$

$$\left. + (x_{Mn} x_{Fe} L_{Fe:Mn})^2 + (x_{Si} x_{Fe} L_{Fe:Si})^2 + (x_{Si} x_{Mn} L_{Si:Mn})^2 \right) = \sum_{i=1}^4 G_i^0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^4 x_i x_j L_{ij} + \frac{1}{6} \sum_{\substack{i,j,z \\ i \neq j \neq z}}^4 x_i x_j x_z L_{ijz} +$$

$$+ \frac{1}{24} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j \neq z \neq k}}^4 x_i x_j x_z x_k L_{ijkl} - \frac{1}{4TRZ} \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^4 (x_i x_j L_{ij})^2 \right),$$

де G_i^0 – енергія Гіббса чистих компонентів (Дж/моль), L_{ij} – енергія взаємодії компонентів (Дж/моль), Z – координаційне число, яке для розплаву дорівнює $Z=10$ [236]. Суму знаходимо за всіма i та j за умови, що $i \neq j$. Для розрахунку числових значень термодинамічних функцій розплаву використали дані [182] для чистих компонент G_i^0 та енергії взаємодії між компонентами в фазі за даними роботи [197]. Рівняння енергії Гіббса δ -фериту:

$$\begin{aligned}
 G_{L1} = & G_C^0 x_{C1} + G_{Fe}^0 x_{Fe1} + G_{Mn1}^0 x_{Mn1} + G_{Si}^0 x_{Si1} + x_{C1} x_{Fe1} L_{Fe:C1} + x_{C1} x_{Mn1} L_{Mn:C1} + x_{C1} x_{Si1} L_{Si:C1} + \\
 & + x_{Mn1} x_{Fe1} L_{Fe:Mn} + x_{Si1} x_{Fe1} L_{Fe:Si} + x_{Si1} x_{Mn1} L_{Si:Mn1} + x_{Mn1} x_{C1} x_{Fe1} L_{Fe:CMn1} + x_{Si1} x_{C1} x_{Mn1} L_{Mn:CSi1} + \\
 & + x_{Fe1} x_{C1} x_{Si1} L_{Si:CFe1} + x_{Si1} x_{Mn1} x_{C1} x_{Fe1} L_{Fe:CSiMn1} - \frac{1}{TRZ} \left((x_{C1} x_{Fe1} L_{Fe:C1})^2 + (x_{C1} x_{Mn1} L_{Mn:C1})^2 + \right. \\
 & \left. + (x_{C1} x_{Si1} L_{Si:C1})^2 + (x_{Mn1} x_{Fe1} L_{Fe:Mn1})^2 + (x_{Si1} x_{Fe1} L_{Fe:Si1})^2 + (x_{Si1} x_{Mn1} L_{Si:Mn1})^2 \right) = \sum_{i=1}^4 G_i^0 x_i^{(1)} + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^4 x_i^{(1)} x_j^{(1)} L_{ij}^1 + \frac{1}{6} \sum_{\substack{i,j,z \\ i \neq j \neq z}}^4 x_i^{(1)} x_j^{(1)} x_z^{(1)} L_{ijz}^1 + \frac{1}{24} \sum_{\substack{i,j,z,k \\ i \neq j \neq z \neq k}}^4 x_i^{(1)} x_j^{(1)} x_z^{(1)} x_k^{(1)} L_{ijk}^1 - \frac{1}{4TRZ} \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^4 (x_i^{(1)} x_j^{(1)} L_{ij}^1)^2 \right),
 \end{aligned}$$

де x_{1c} , x_{Fe1} , x_{Si1} та x_{Mn1} – концентрація хімічних елементів у δ -фериті відповідно до розрахункових результатів, отриманих в даній роботі, а L_{ij}^1 – енергія парної взаємодії компонентів, L_{ijz}^1 – енергія взаємодії трьох компонентів, L_{ijk}^1 – енергія взаємодії чотирьох компонентів, (Дж/моль).

Енергії Гіббса надлишкового розплаву:

$$\begin{aligned}
 G_{\delta} = & G_C^0 x_{C2} + G_{Fe}^0 x_{Fe2} + G_{Mn}^0 x_{Mn2} + G_{Si}^0 x_{Si2} + x_{C2} x_{Fe2} L_{Fe:C2} + x_{C2} x_{Mn2} L_{Mn:C2} + x_{C2} x_{Si2} L_{Si:C2} + \\
 & + x_{Mn2} x_{Fe2} L_{Fe:Mn2} + x_{Si2} x_{Fe2} L_{Fe:Si2} + x_{Si2} x_{Mn2} L_{Si:Mn2} + x_{Mn2} x_{C2} x_{Fe2} L_{Fe:CMn2} + x_{Si2} x_{C2} x_{Mn2} L_{Mn:CSi2} + \\
 & + x_{Fe2} x_{C2} x_{Si2} L_{Si:CFe2} + x_{Si2} x_{Mn2} x_{C2} x_{Fe2} L_{Fe:CSiMn2} - \frac{1}{TRZ} \left((x_{C2} x_{Fe2} L_{Fe:C2})^2 + (x_{C2} x_{Mn2} L_{Mn:C2})^2 + \right. \\
 & \left. + (x_{C2} x_{Si2} L_{Si:C2})^2 + (x_{Mn2} x_{Fe2} L_{Fe:Mn2})^2 + (x_{Si2} x_{Fe2} L_{Fe:Si2})^2 + (x_{Si2} x_{Mn2} L_{Si:Mn2})^2 \right) = \\
 & = \sum_{i=1}^4 G_i^0 x_i^{(2)} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^4 x_i^{(2)} x_j^{(2)} L_{ij}^2 + \frac{1}{6} \sum_{\substack{i,j,z \\ i \neq j \neq z}}^4 x_i^{(2)} x_j^{(2)} x_z^{(2)} L_{ijz}^2 + \frac{1}{24} \sum_{\substack{i,j,z,k \\ i \neq j \neq z \neq k}}^4 x_i^{(2)} x_j^{(2)} x_z^{(2)} x_k^{(2)} L_{ijk}^2 - \\
 & - \frac{1}{4TRZ} \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^4 (x_i^{(2)} x_j^{(2)} L_{ij}^2)^2 \right).
 \end{aligned}$$

Розв'язання рівняння (5.2) отримали в чисельному вигляді.

На рис. 5.9 представлено розрахункову температурну залежність лінії ліквідусу від вмісту марганцю та кремнію в сталях № 5 та №15. Як видно з рис. 5.9, для сталі з вмістом кремнію 0,47 % мас. та марганцю 0,57 % мас. ділянка перитектики зменшується у порівнянні зі сталлю з меншим вмістом марганцю та кремнію, що підтверджено експериментальними результатами, отриманими в даній роботі.

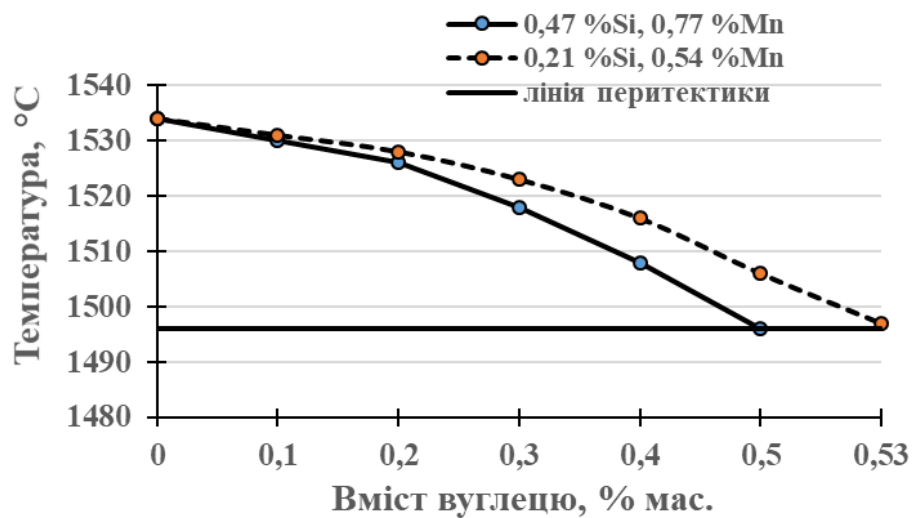


Рисунок 5.9 – Лінія ліквідусу псевдобінарної системи Fe–C

Порівняння результатів температур ліквідусу, отриманих двома різними методами (методом співвідношення Schurmann – Stisovic та термодинамічним) показують гарне узгодження.

Таким чином, при кристалізації сталевих зразків № 5, 7, 12, легованих марганцем та кремнієм, утворюється аустеніт з розплаву та пригнічується процес утворення первинної фази δ -заліза. Результати розрахунків та експериментальних досліджень показали, що при збільшенні вмісту вуглецю $\geq 0,5$ % мас., марганцю $\geq 0,75$ % мас. та кремнію $\geq 0,45$ % мас. в сталі не відбувається утворення первинної фази δ -фериту (рис. 5.9). Отже, отримані в

даній роботі результати надають опис та обґрунтування впливу таких факторів: вміст кремнію та марганцю в сталі, швидкість охолодження, ліквіація елементів, умови утворення та пригнічення первинної фази при безперервному литті заготовки.

5.2. Дослідження впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу на формування фазового складу сталей

Відомо, що зміна зовнішніх факторів, таких як температура, тиск тощо, призводить до зміни структурних складових в сплавах та сталях. Гартування являє собою відведення тепла з високою швидкістю. В результаті цього процесу може відбуватись формування метастабільних фаз. Ці фази можуть втрачати стабільність за рівноважних умов та бути відсутні при кімнатній температурі. Відомо, що при температурах, які перевищують температуру ліквідусу в розплавах, відбувається формування мікрокомплексів. Існує багато робіт, в яких досліджували розплави бінарних сплавів при температурах вище ліквідусу щодо наявності мікрокомплексів [168–171]. Для якісної оцінки існування мікрокомплексів в розплаві дослідники використовували структурно-чутливі методи, що дозволяли визначити такі фізичні параметри розплавів – в'язкість, щільність, магнітна сприйнятливність та інші [173–174]. Отримані експериментальні результати проведених досліджень авторами [168–174] показали, що існує температура вище лінії ліквідусу, при якій відбувається стрибок фізичних параметрів. Але в літературних джерелах вказані температури вище лінії ліквідусу, при яких відбувається значне зменшення кількості стабільних мікрокомплексів мають різні значення.

Процеси, які відбуваються в розплавах при високих температурах, характерні для систем в критичному стані. Існують температури, що обмежують ділянку, в якій відбувається значне зменшення теродинамічно стабільних мікрокомплексів, та ділянку, в якій існують стабільні мікрокомплекси. Дослідження розплавів сталей та сплавів показали, що при певних температурах вище температури ліквідусу існують мікрокомплекси, які можуть бути

термодинамічно стійкими [48–51]. При температурах, що перевищують температуру ліквідусу на 50–60 °С, кількість термодинамічно стійких мікрокомплексів зростає [48–51]. Крім цього, автор роботи [43] вказує на тристадійність формування мікрокомплексів в залежності від температури нагріву сплаву чи сталі.

Наразі відомі результати досліджень впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкого відведення тепла на дисперсність структурних складових [53–61]. Автори робіт [58–59] показали, що при нагріві сталей 25Л, 45Л, 25ХГСТФЛ та 45ХГСТФЛ вище температури ліквідусу на 50–200 °С та охолодження зі швидкостями 5 °С/с, 45 °С/с, 350 °С/с та 650 °С/с відбувається збільшення дисперсності структурних складових та механічних властивостей.

Автори робіт [60–61] вказують на позитивний вплив нагріву сталей вище температури ліквідусу при витримці 10–15 хв на механічні властивості. Як вказують автори робіт [60–61] збільшення часу витримки за високих температур має технологічні труднощі.

Таким чином, з літературних джерел відомо, що зміна температури нагріву вище лінії ліквідусу може впливати на дисперсність структурних складових сплавів та сталей, але такого роду інформація відсутня щодо температури нагріву вище лінії ліквідусу, при якій відбудеться значне зменшення кількості мікрокомплексів.

Одним із науково-практичних завдань даної роботи було дослідження впливу таких факторів, як температура нагріву вище лінії ліквідусу, швидкість охолодження, вміст вуглецю, кремнію та марганцю в сталях на формування та дисперсність фаз, ліквідацію елементів. Для визначення температури, вище починається значне зменшення кількості термодинамічно стабільних мікрокомплексів в рідкому металі, який додатково мікролегований марганцем та кремнієм, в даній роботі було проведено розрахунок з використанням термодинамічного підходу, що був запропонований у розділі 3. Як відомо з результатів, наведених в розділі 3, та літературних джерел, пригнічення

первинних фаз можна досягти нагрівом вище лінії ліквідусу та досягненням термодинамічної стійкості розплаву – стану розплаву, в якому відбувається значне зменшення стабільних мікрокомплексів.

Запропонований в розділі 3 підхід для визначення термодинамічної стабільності розплавів був використаний для визначення температури нагріву сталі вище лінії ліквідусу, за якої в розплаві відбудеться значне зменшення стабільних мікрокомплексів. Енергія Гіббса фази, як відомо, є функцією незалежних змінних $G = G(p, T, x)_i$, де p – тиск, T – температура, x_i – масовий вміст елементів у сполуці, $i=1-4$ ($x_1=x_{Fe}$, $x_2=x_C$, $x_3=x_{Mn}$, $x_4=x_{Si}$). Відповідно до термодинамічного підходу, запропонованого в даній роботі (розділ 3.1 та 4.2), потрібно знайти детермінант термодинамічної стійкості розплаву.

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3, x_4} \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T, x_2, x_3, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{T, x_1, x_3, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_3}\right)_{T, x_2, x_1, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_4}\right)_{T, x_2, x_3, x_1} \\ \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{T, x_1, x_3, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T, x_1, x_3, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_3}\right)_{T, x_1, x_2, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_4}\right)_{T, x_1, x_2, x_3} \\ \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_3}\right)_{T, x_2, x_1, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_3}\right)_{T, x_1, x_2, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_3}\right)_{T, x_2, x_1, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_4}\right)_{T, x_1, x_2, x_3} \\ \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial T}\right)_{x_1, x_2, x_3, x_4} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_4}\right)_{T, x_2, x_3, x_1} & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_4}\right)_{T, x_1, x_2, x_3} & \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_4}\right)_{T, x_1, x_2, x_3} & \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial x_4}\right)_{T, x_2, x_1, x_3} \end{vmatrix} \quad (5.3)$$

Для отримання термодинамічної стійкості розплаву сталі необхідною та достатньою умовою є рівність нулю всіх мінорів та головних діагоналей матриці (5.3). Отже, необхідно дослідити умову $dD=0$. Енергію Гіббса розплаву визначимо як:

$$G_m^L = \sum_{i=1}^4 x_i G_i^0 + RT \sum_{i=1}^4 x_i \ln x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^4 \sum_{i \neq j} x_i x_j L_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^4 \sum_{i \neq j} \frac{L_{ij}^2 x_i^2 x_j^2}{2ZTR}.$$

В результаті розв'язання системи (5.3) була отримана температурна залежність:

$$T^2 = \left((x_C x_{Fe} L_{Fe:C})^2 + (x_C x_{Mn} L_{Mn:C})^2 + (x_C x_{Si} L_{Si:C})^2 + (x_{Mn} x_{Fe} L_{Fe:Mn})^2 + \right. \\ \left. + (x_{Si} x_{Fe} L_{Fe:Si})^2 + (x_{Si} x_{Mn} L_{Si:Mn})^2 \right) \times \left((x_{Fe}^2 + x_C^2) (L_{Fe:C})^2 + (x_{Fe}^2 + x_{Mn}^2) (L_{Fe:Mn})^2 + \right. \\ \left. + (x_{Fe}^2 + x_{Si}^2) (L_{Fe:Si})^2 + (x_{Mn}^2 + x_{Si}^2) (L_{MnSi})^2 + (x_{Mn}^2 + x_C^2) (L_{Mn:C})^2 + (x_{Si}^2 + x_C^2) (L_{Si:C})^2 \right)^{-1}.$$

Результати проведених розрахунків показали, що для значного зменшення об'ємної частки стабільних мікрокомплексів (зародків первинних фаз) в розплаві, слід виконати нагрів до 150–170 °С вище температури ліквідусу, в залежності від вмісту вуглецю, марганцю та кремнію в сталі.

В даній роботі проводили дослідження на сталях, хімічний склад яких наведено в табл. 2.3, виготовлених в умовах промислового виробництва МЗ «Дніпросталь». Виплавку сталей проводили в лабораторних умовах.

Для дослідження впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу на 50±10 °С (до 1550±10 °С) та 150±10 °С (до 1650±10 °С), та охолодження зі швидкостями 10–10³ °С/с була використана сталь на базі вуглецевої сталі 2. Перша серія зразків була отримана в результаті лиття при умовах нагріву сталі з умовним позначенням 2.5 вище лінії ліквідусу на ~50 °С (~1550 °С) та друга, з умовним позначенням 2.6 сталі – на ~150 °С (~1650 °С), та подальшого розливу в сталеву клиновидну ливарну форму, що дозволяє отримати за перерізом клину різні швидкості охолодження. В «широкій» частині клину швидкість охолодження складала ~10 °С/с, в «середній» – ~10² °С/с, а в «тонкій» – ~10³ °С/с.

Для перевірки впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу на формування фазового складу та особливостей структури використали сталі плавки № 2.5, які мали хімічний склад, відповідний до сталі №1 БЛЗ (табл. 2.3).

Для різних частин клину (широкої, середньої та вузької) виконано порівняльний аналіз за структурним складом, кількістю неметалевих включень та механічними властивостями.

Аналіз розподілу неметалевих включень за перетином злитків показав, що порівняно зі сталлю плавки № 2.6, їх більша кількість характерна для зразку № 2.5 (рис. 5.10). При цьому для всіх дослідних зразків забрудненість неметалевими включеннями не перевищувала 1 бал за ГОСТ 1778 (рис. 5.10). Визначення типу

включень проводили при великих збільшеннях. Як показано на рис. 5.10, зустрічаються поодинокі включення комплексних сульфідів заліза та марганцю, силікатів пластинчастої і глобулярної форми, оксидів заліза. Вміст точкових сульфідів та оксидів не перевищує 0,5 бали, поодиноких сульфідів глобулярної форми – 1,0 бал за ГОСТ 1778. За перерізом злитків розподіл включень – квазірівномірний. Аналіз результатів щодо об'ємної частки неметалевих включень в зразках сталі в залежності від частини клину показав, що найменша частка включень спостерігається в вузькій частині клину (рис. 5.10, в).

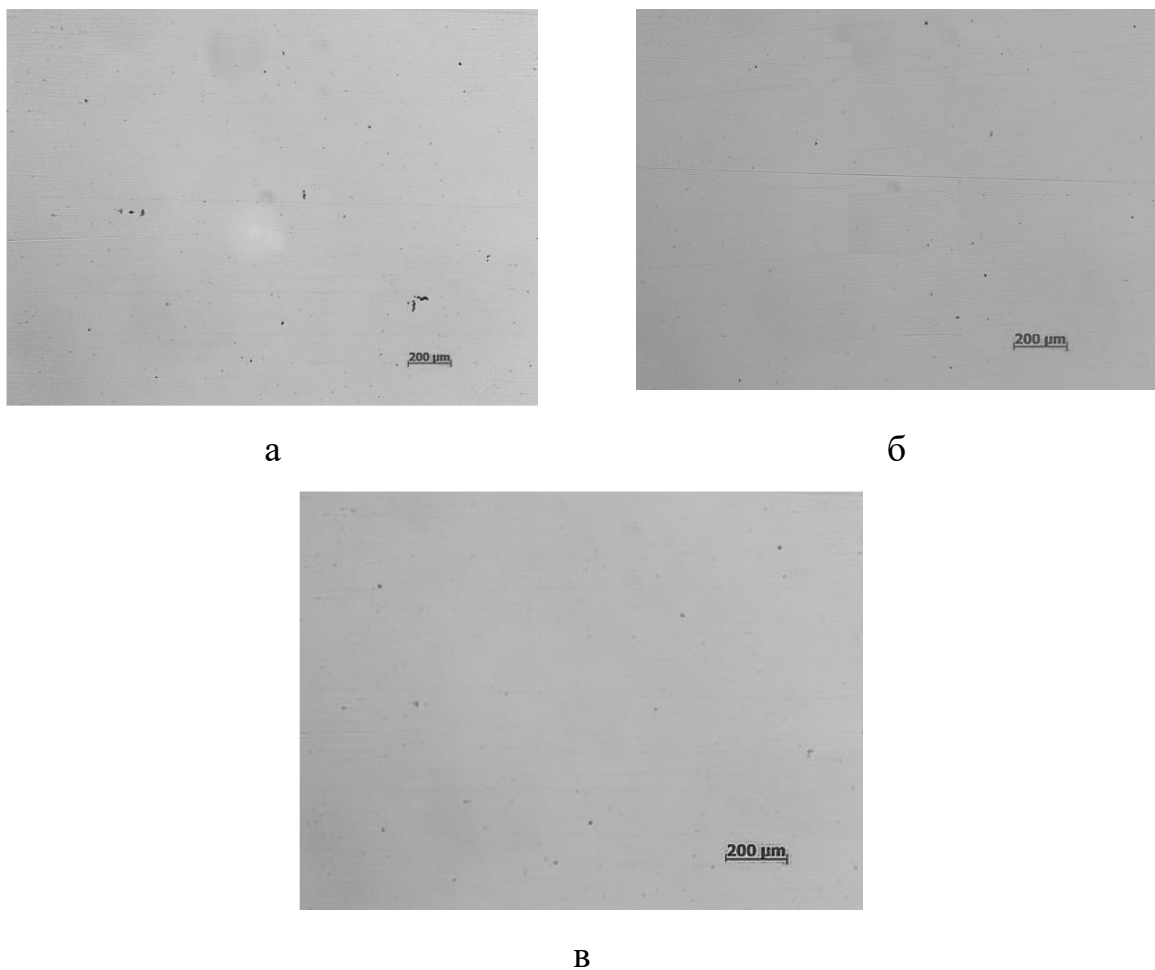


Рисунок 5.10 – Неметалеві включення у зразку дослідної сталі № 2.5 після нагріву на 50 °С а) широкої частини клину, $\times 200$, б) середньої, $\times 200$, в) вузької, $\times 200$

Після нагріву сталі на 150 °С (зразок сталі № 2.6) не спостерігали ані збільшення розмірів, ані об'ємної частки неметалевих включень, у порівнянні зі

зразками без додаткового нагріву вище лінії ліквідусу (рис. 5.11). Окремі включення за розміром не перевищували 0,5 бали. Найбільш рівномірний розподіл включень спостерігали на вузькій частині клинів (рис. 5.10, в). При нагріві дослідної сталі до температури 1650 °С (зразок сталі 2.6) спостерігали неметалеві включення (рис. 5.11). Найбільш рівномірний розподіл включень спостерігали на вузькій частині клинів (рис. 5.11, в). Отриманий результат можна пояснити тим, що при нагріві сталі вище лінії ліквідусу до 150 °С зменшується кількість стабільних мікрокомплексів, які не встигають значно збільшити розмір (рис. 5.11, в).

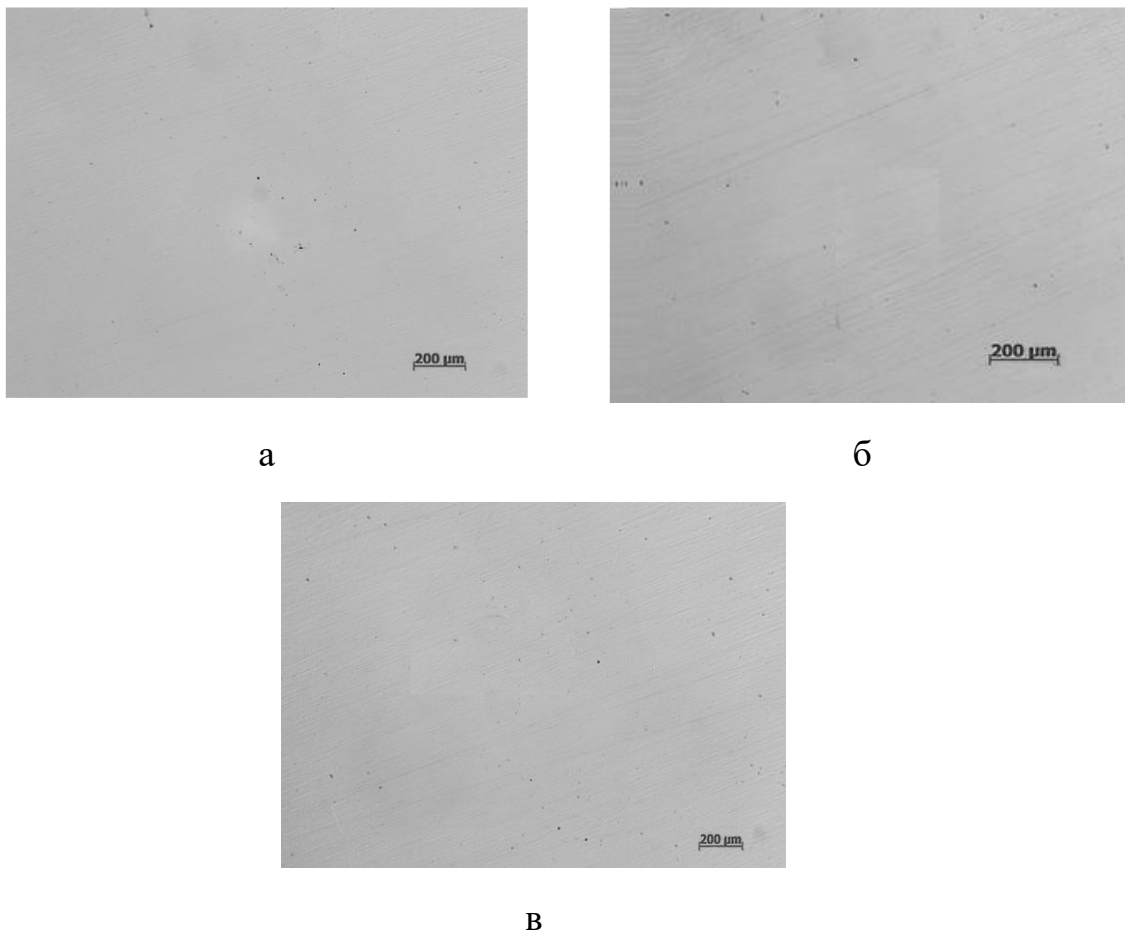


Рисунок 5.11 – Неметалеві включення у зразку дослідної сталі 2.6 після нагріву на 150 °С: а) широкої частини клину, $\times 200$, б) середньої, $\times 200$, в) вузької, $\times 200$

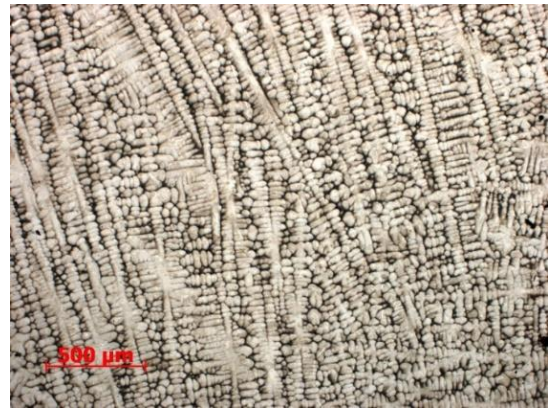
Таким чином, встановлено, що нагрів дослідних сталей вище лінії ліквідусу до 150 °С та охолодження зі швидкостями 10–10³ °С/с не призводить до утворення включень, більших за 1 бал за ГОСТ 1778. Вплив температури

нагріву розплаву сталей вище лінії ліквідусу на формування дендритів твердого розчину заліза досліджували в даній роботі.

Дослідження дендритів розчину γ -заліза сталі №1 (БЛЗ), які утворились в центральній частині БЛЗ при швидкості охолодження $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$, представлені на рис. 5.12, а. Середній розмір дендритів був $250\text{--}280\text{ }\mu\text{м}$, а відстань між дендритами $25\text{--}35\text{ }\mu\text{м}$. В сталі № 2.5 після нагріву вище температури ліквідусу на $50\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ та охолодження зі швидкістю $\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ відбулось утворення дендритів, що мали осі 1 та 2 порядку (рис. 5.12, б).



а



б



в

Рисунок 5.12 – Мікроструктура зразків: а) злитку БЛЗ сталі №1 в центральній частині; б) при нагріві на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище температури ліквідусу та охолодження зі швидкістю $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ сталі 2.5; в) при нагріві на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище температури ліквідусу та охолодження зі швидкістю $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ сталі 2.6, $\times 100$

Збільшення температури нагріву вище лінії ліквідусу до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ та охолодження зі швидкістю $\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ сталі 2.5 призводить до утворення дендритів,

відстань між гілками яких була 4–5 мкм, а розміри до 40–45 % менші, ніж сталі №1 (БЛЗ) за тих же умов охолодження (рис. 5.12, в).

При нагріві вище лінії ліквідусу до 150 ± 10 °С сталі 2.6 зменшуються відстань між гілками до 3–4 мкм та розміри дендритів до 120–130 мкм, у порівнянні з дендритами заліза БЛЗ. Як видно з рис. 5.12, додатковий нагрів вище лінії ліквідусу сприяє значному зменшенню розмірів та міждендритного простору між дендритами твердого заліза. Вплив швидкості охолодження $\sim 10^2$ °С/с наведено на рис. 5.13.



а



б



в

Рисунок 5.13 – Мікроструктура зразків: а) злитку БЛЗ сталі №1 в центральній частині; б) при нагріві на 50 °С вище температури ліквідусу та охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с сталі 2.5; в) при нагріві на 150°С вище температури ліквідусу та охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с сталі 2.6, $\times 100$

При збільшенні швидкості охолодження $\sim 10^2$ °С/с для сталі №1 відбувається зменшення розмірів дендритів до 50–55 % та міждендритної

відстані до 30–35 %, у порівнянні зі швидкістю охолодження $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ (рис. 5.13, а).

При температурі нагріву до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження $\sim 10^2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ сталей 2.5 та 2.6 утворюється дендрити, дисперсність та міждендритна відстань яких буде меншою у порівнянні з дендритами, утвореними при БЛЗ (рис. 5.13, б, в). Після нагріву на 50°C та охолодження зі швидкістю $10^2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ сталі 2.5 розмір дендритів становив 90–100 мкм, а відстань між гілками дендритів складала 5–7 мкм. В сталі № 2.6 після нагріву на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкістю $10^2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ сталі 2.6 спостерігали утворення окремих дендритів розміром 100–130 мкм, а відстань між гілками дендритів становила 4–6 мкм (рис. 5.14, б, в). В дендритах були відсутні гілки другого порядку. В сталі №1 БЛЗ при збільшенні швидкості охолодження до $10^3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ спостерігали зменшення розмірів та міждендритного простору дендритів. Розмір дендритів склав 90–100 мкм, а відстань між гілками 9–11 мкм. При температурі нагріву на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкістю $10^3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ сталі 2.5 утворюються дендрити різного розміру, у яких слабо розвинені осі другого порядку.

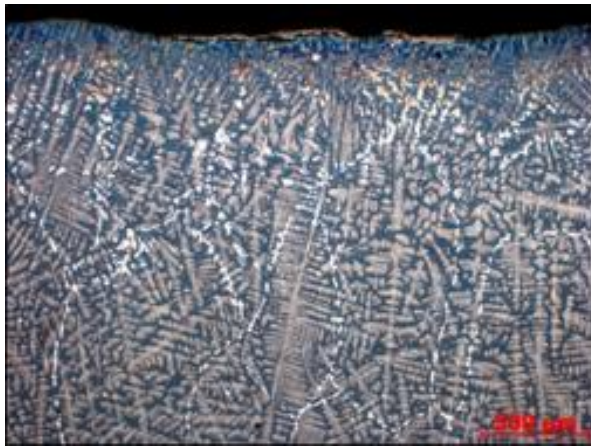
Збільшення температури нагріву сталі № 2.6 вище лінії ліквідусу на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ та швидкості охолодження до $10^3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ призводить до утворення дрібнодисперсної суміші дендритів, що мали розміри 50–70 мкм, а відстань між дендритами становила 3–4 мкм (рис. 5.14, в).

Слід зазначити, що збільшення температури нагріву на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідусу призводить до збільшення дисперсності дендритів заліза, зменшенню міждендритної відстані (рис. 5.15). Таким чином, нагрів сталі вище лінії ліквідусу на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ сприяє утворенню неоднорідного температурного поля, ускладнює утворення зони крупних дендритів, що призводить до формування окремих кристалів [32].

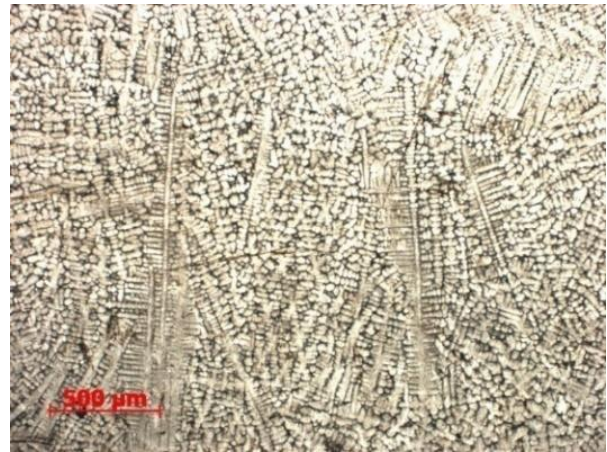
З літературних джерел відомо, що марганець та кремній під час росту дендритів накопичуються в міждендритному просторі [32]. Для дендритів сталі №1 БЛЗ при швидкості охолодження $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ був визначений вміст марганцю

0,25 % (мас.), а кремнію – 0,42 % (мас.) в дендритах твердого розчину γ -заліза. В міждендритному просторі вміст марганцю зростає до 0,75 % (мас.), а кремнію до 0,62 % (мас.).

Для сталі №2.5, яка мала нагрів на 50 °С вище температури ліквідусу та швидкість охолодження 10 °С/с, в дендритах вміст марганцю був 0,34 % (мас.), а кремнію – 0,45 % (мас.), а в міждендритному просторі марганцю до 0,42 % (мас.), а кремнію до 0,48 % (мас.). Збільшення температури нагріву на 150 °С вище лінії ліквідусу призводить до більш рівномірного розподілу вмісту марганцю та кремнію між структурними складовими сталі.



а



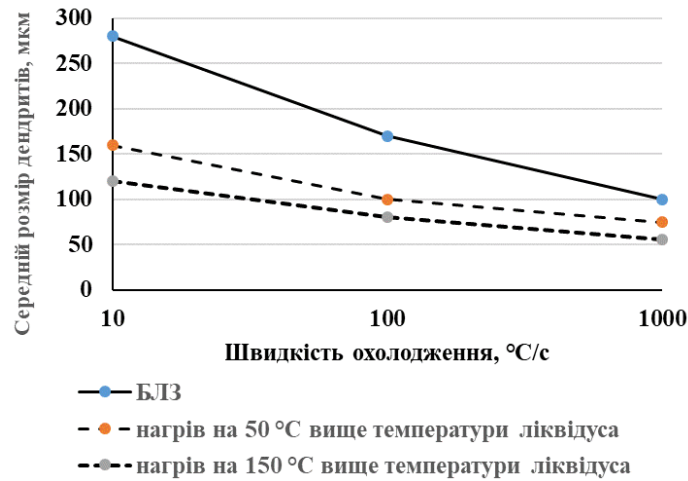
б



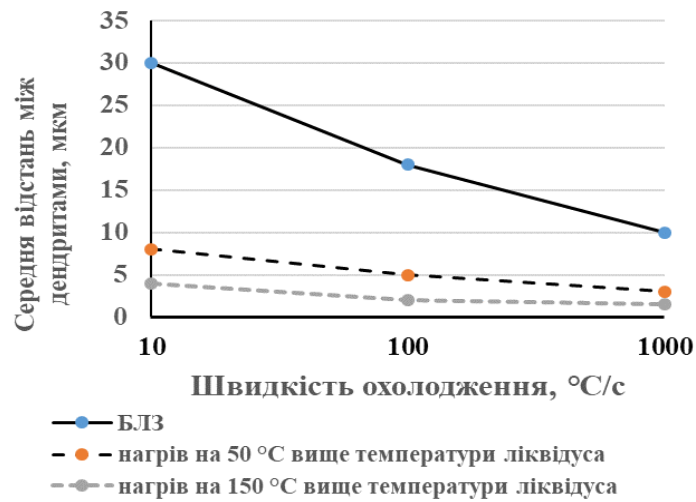
в

Рисунок 5.14 – Мікроструктура зразків: а) злитку БЛЗ сталі №1, кіркова частина; б) при нагріві на 50 °С вище температури ліквідусу та охолодження зі швидкістю 10³ °С/с сталі 2.5; в) при нагріві на 150 °С вище температури ліквідусу та охолодження зі швидкістю 10³ °С/с сталі 2.6, $\times 100$

При нагріві на 150 °С вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкістю $10\text{--}10^2$ °С/с було зафіксовано в дендритах вміст марганцю був 0,29 % (мас.), а кремнію – 0,42 % (мас.), а в міждендритному просторі марганцю до 0,37 % (мас.), а кремнію до 0,43 % (мас.).



а



б

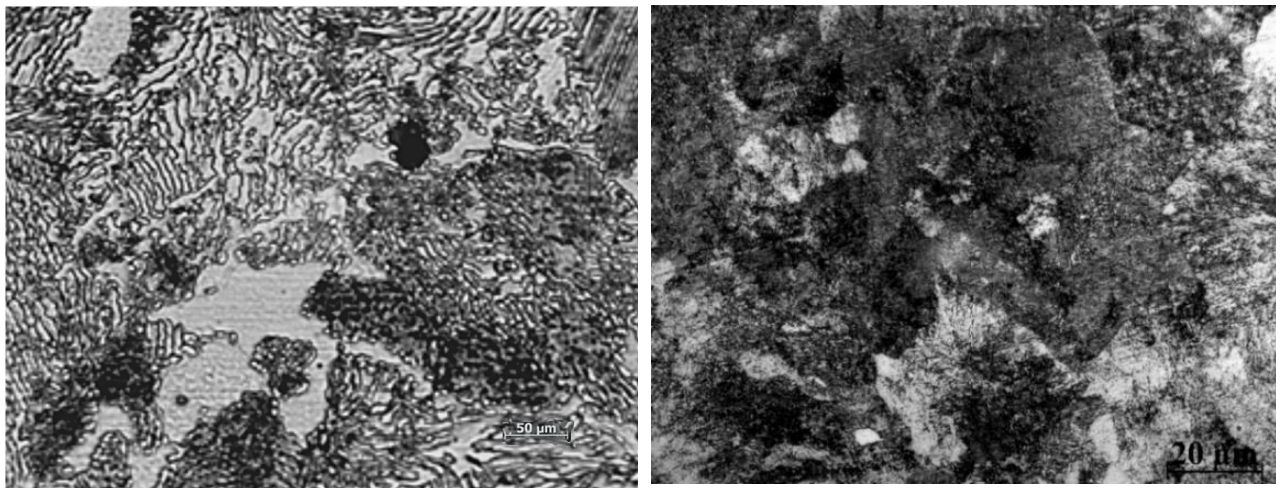
Рисунок 5.15 – Залежність середнього розміру дендритів (а) та середньої відстані (б) від швидкості охолодження

Таким чином, термокінетичний фактор (нагрів на 50 °С та 150 °С вище лінії ліквідусу) збільшує градієнт температури у розплаві, зменшує концентраційне переохолодження розплаву, що призводить до зменшення мікросеграції у

міждендритному просторі. Мікросегрегація була більш вираженою для сталі № 2.5 при швидкості охолодження до 10^2 °C/с, що, ймовірно, відбувається через тривалу зворотну дифузію, яка має місце при повільних швидкостях охолодження [45].

Нагрів сталі на 150 °C вище лінії ліквідусу призводить до того, що в міждендритному просторі зменшується вміст марганцю та кремнію, у порівнянні з БЛЗ при всіх швидкостях охолодження. Це свідчить про більш рівномірний розподіл марганцю та кремнію між структурними складовими сталі при використанні нагріву вище лінії ліквідусу на 150 °C.

Нагрів сталі на 50 °C вище лінії ліквідусу (1550 °C) та охолодження зі швидкостями 10 – 10^3 °C/с призводить до зміни мікроструктури у порівнянні зі зразками без такого нагріву вище лінії ліквідусу (рис. 5.16, а).



а

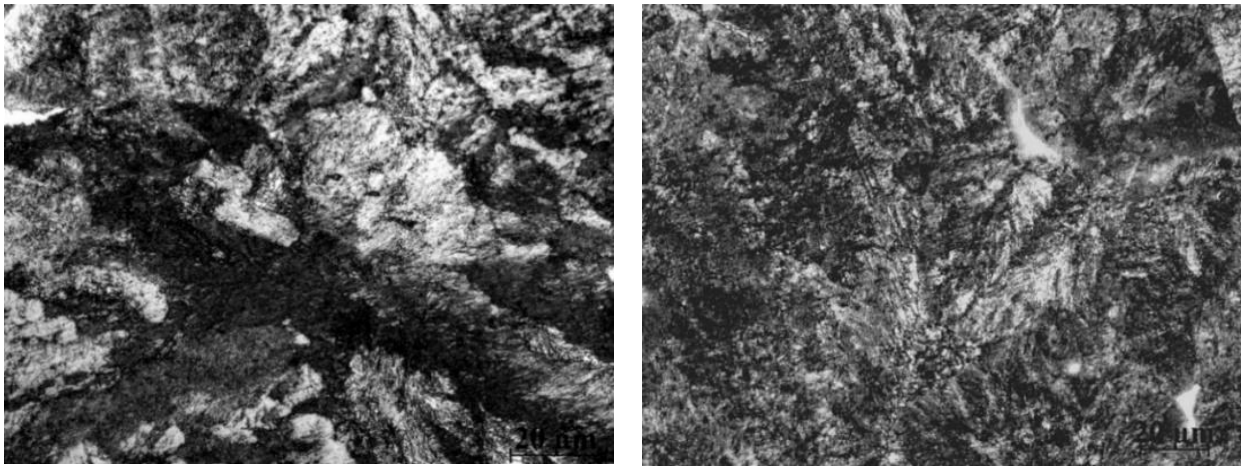
б

Рисунок 5.16 – Мікроструктура сталі 2.5:

а) без нагріву розплаву вище лінії ліквідусу, $\times 1000$; б) після нагріву на 50 °C вище лінії ліквідусу та охолодженого зі швидкістю 10^2 °C/с, $\times 1000$

В широкій частині клину (охолодженої зі швидкістю 10 °C/хв) у зразку дослідної сталі № 2.5 утворюється ферит з вузькою стрічковою морфологією, розташований по границях зерен, об'ємна частка якого зменшується до 10 % (рис. 5.16, а). Після нагріву сталі на 50 °C вище лінії ліквідусу та охолодження

зі швидкістю 10^2 °C/c в структурі сталі утворюється дрібнодисперсний перліт та дрібнодисперсні включення розміром до 1–2 мкм (рис. 5.16, б). Мікротвердість сталі становить 311,7 кГ/мм². При охолодженні зі швидкістю до 10^2 °C/c відбувається подальше зменшення об'ємної частки фериту до 5–7 % та збільшення дисперсності перліту (рис. 5.17, а).



а

б

Рисунок 5.17 – Мікроструктура зразку сталі 2.5 після нагріву на 150 °C вище лінії ліквідусу: а) в середній частині клину, $\times 1000$; б) в вузькій частині клину, $\times 1000$

Неметалеві включення розташовані квазірівномірно, спостерігаються ділянки сферичного перліту (рис. 5.17, а). Мікротвердість в середній частині клину становить 339,0 кГ/мм². В вузькій частині клину, що мала швидкість охолодження 10^3 °C/c, спостерігається майже повне пригнічення фериту та зменшення розмірів окремих включень $\leq 2,0$ мкм, які розташовані в об'ємі зерна та частково по границям. В мікроструктурі сталі 2.5 після нагріву на 150 °C вище лінії ліквідусу в вузькій частині клину спостерігаються окремі ділянки бейніту та мартенситу, що призводить до збільшення мікротвердості до 360,3 кГ/мм² (рис. 5.17, б). Крім того, відбулось зменшення зерна до 7–8 номеру. Нагрів сталей до температури 1650 °C сприяє зменшенню розмірів зерен та різнозернистості, збільшенню дисперсності перліту, у порівнянні з нагрівом на 50 °C вище лінії ліквідусу (рис. 5.17–5.18).

В широкій частині клину спостерігається утворення перліту та фериту в окремих ділянках, об'ємна частина фериту складає до 2 %. Мікротвердість даної частини клину становить $324,2 \text{ кГ/мм}^2$ (рис. 5.19). Слід зазначити, що нагрів вище лінії ліквідусу на $150 \text{ }^\circ\text{C}$ призвів до зменшення розмірів зерен в 2–2,5 рази, у порівнянні зі зразками без такого нагріву вище лінії ліквідусу (рис. 5.18).

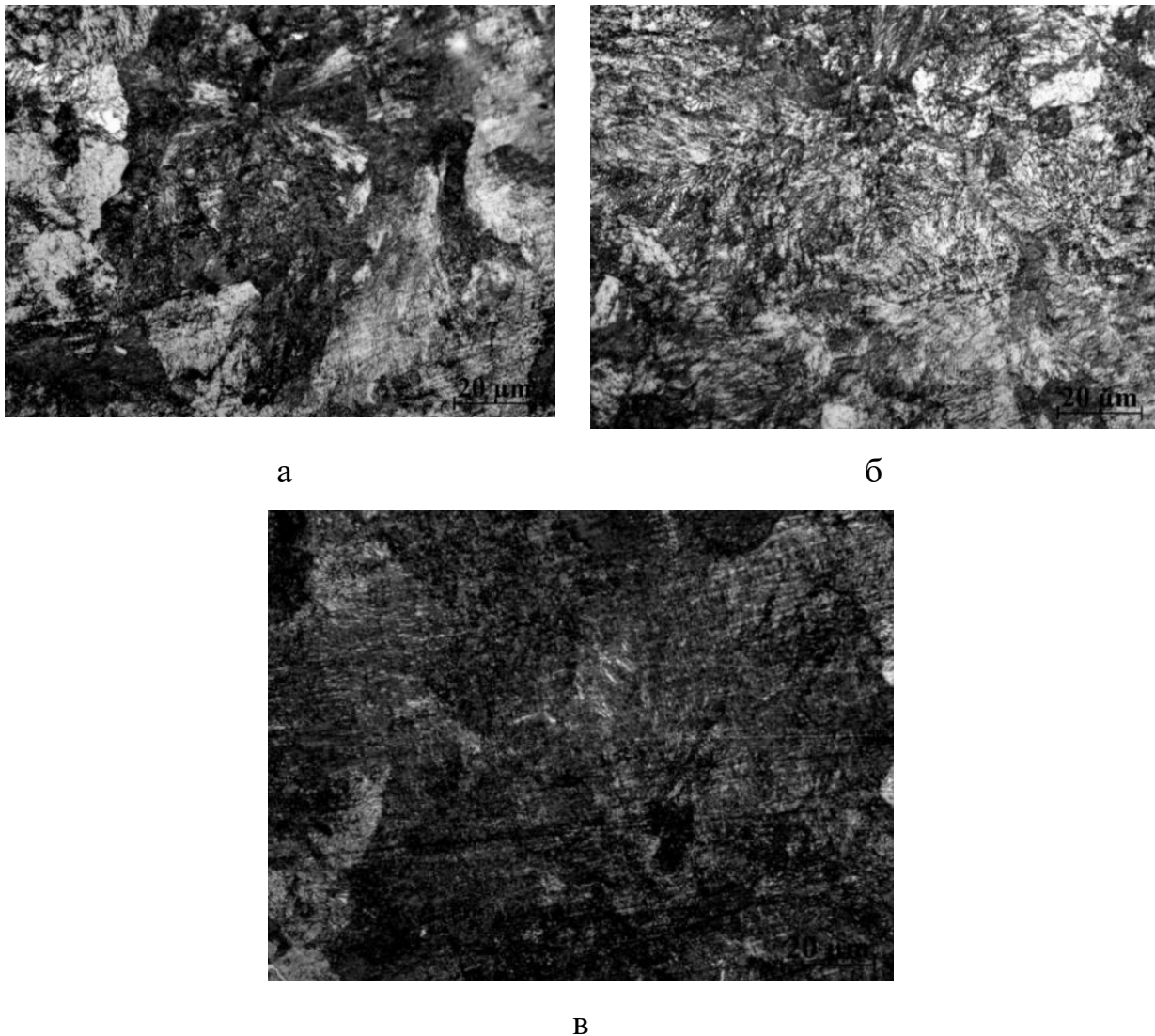
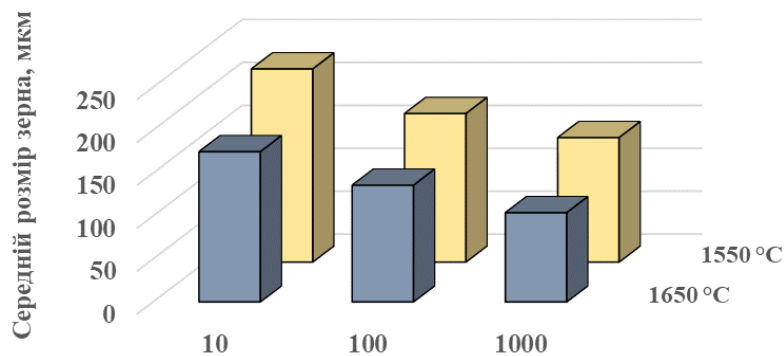


Рисунок 5.18 – Мікроструктура сталі 2.6 після нагріву на $150 \text{ }^\circ\text{C}$ вище лінії ліквідусу: а) в широкій частині клину, $\times 1000$; б) в середній частині клину, $\times 1000$; в) в вузькій частині клину, $\times 1000$

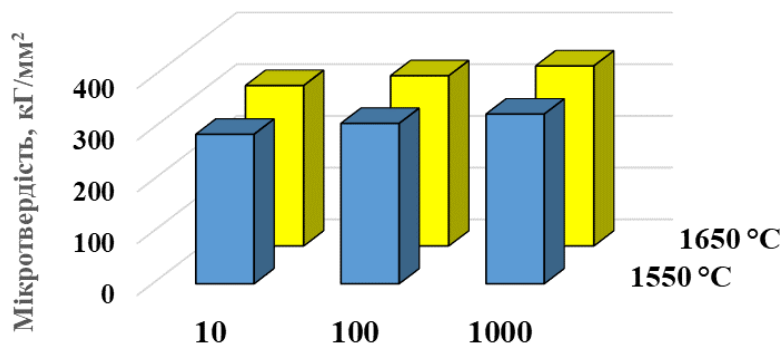
Ділянки, що містять ліквідацію елементів розподілені більш рівномірно, це дозволяє припустити, що буде більш рівномірний розподіл хімічних елементів. Крім цього, їх об'ємна частка зменшиться у порівнянні зі зразками після БЛЗ.

В середній частині клину, окрім перліту, спостерігається утворення як окремих ділянок мартенситу, так і бейніту. Мікротвердість сталі становить 341 кг/мм^2 . В мікроструктурі вузької частини клину спостерігається збільшення однорідності структури – зменшення розмірів зерен (8–9 бал) та утворення дрібнодисперсних включень (рис. 5.18, в).

Мікротвердість сталі становить 372 кг/мм^2 . При нагріві сталей на $150 \text{ }^\circ\text{C}$ вище лінії ліквідусу та високій швидкості охолодження відбувається повне пригнічення утворення фериту в мікроструктурі сталі.



а



б

Рисунок 5.19 – Залежність від швидкості охолодження та температури додаткового нагріву: а) середнього розміру зерна, б) мікротвердості

При цьому спостерігається залежність мікротвердості та середнього розміру зерна від швидкості охолодження (рис. 5.19). Отриманий результат

можна пояснити тим, що збільшення температури нагріву сталі до 1650 °С призводить до зменшення різнозернистості, розмірів зерен та збільшення дисперсності включень. Нагрів сталей вище лінії ліквідусу на 150 °С сприяє зменшенню розмірів зерна до 7–8 номеру, у порівнянні зі зразками без додаткового нагріву (розміри 3–4 номери). Неметалеві включення, що утворюються в сталі, не перевищували 1 бал за ГОСТ 1778 та не були центрами кристалізації – їх спостерігали частково по границям зерен, та в об'ємі зерна. Зменшується різнозернистість, розмір зерен, збільшуються дисперсність структурних складових, об'ємної частки пеліту, зменшення розмірів дендритів твердого розчину γ -заліза, спостерігається більш рівномірний розподіл фаз. Об'ємна частка ділянок, що містять ліквіацію елементів (марганцю та кремнію), є меншою, у порівнянні зі зразками після безперервного лиття. Ділянки ліквіації розподілені більш рівномірно, що дозволяє припустити зменшення перепаду за вмістом хімічних елементів. Таким чином, нагрів сталей до 150 °С вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження 1–10³ °С/с сприяє утворенню більш хімічно-однорідної та дисперсної структури, як окремих включень, так і перліту.

5.3. Висновки до розділу 5

1. Проведені в даній роботі дослідження зразків сталей з різним вмістом вуглецю, марганцю та кремнію при безперервному литті, охолоджених зі швидкостями в інтервалі від 1 °С/с в центрі злитку до 10⁴ °С/с в кірковій зоні, показали, що при виготовленні БЛЗ сталей при охолодженні зі швидкістю в інтервалі 10³ °С/с в поверхневій зоні сталей з вмістом марганцю $\geq 0,75$ % мас. та кремнію $\geq 0,45$ % мас. відбувається повне пригнічення δ -фериту та утворення з розплаву дендритів γ -заліза.

2. Встановлено, що за перерізом зразків БЛЗ сталі коефіцієнт дендритної ліквіації кремнію залишається постійним і становить 1,7; коефіцієнт марганцю змінюється незначно: від 2,26 в поверхневих шарах до 2,34 в центральних шарах.

3. Із застосуванням квазіхімічного методу проведено розрахунок розчинності вуглецю, марганцю та кремнію в α -фериті, в аустеніті та цементиті сплавів системи Fe–Mn–Si–C, за яким отримано: в δ -фериті може розчинитись до 0,9 % мас. вуглецю, марганцю до 3,5 % мас., кремнію – 0,25 % мас. Це дозволяє пояснити отримані результати щодо мікросегрегації марганцю, кремнію та вуглецю. Надлишок елементів відтісняється в розплав. Максимальна розчинність елементів в α -фериті становить: вуглецю – 0,017 % мас., марганцю – 1,5 % мас., кремнію – 1,3 % мас. Отже, надлишок елементів (марганцю, кремнію та вуглецю) відтісняється в міждендритний простір та сприяє утворенню фаз.

4. Вперше, з застосуванням термодинамічного методу, запропонованого в даній роботі, отримано лінію термодинамічної стійкості для сталі. Показано, що для значного зменшення стійких мікрокомплексів в рідкому стані треба виконати нагрів на 150–170 °C вище лінії ліквідусу.

5. Вперше досліджено експериментально вплив температури нагріву вище лінії ліквідусу до 150 °C та швидкості охолодження 10–10³ °C/c на структуроутворення дослідних сталей марки 2 промислового виробництва в умовах МЗ «Дніпросталь»:

- Неметалеві включення, що утворюються в сталі, не перевищували 1 бал за ГОСТ 1778, не були центрами кристалізації та були розподілені частково по границях зерен, та в об'ємі зерна.

- Після нагріву сталі на 50°C вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкостями 10–10² °C/c відбувається зменшення розмірів дендритів на 50–60 % та міждендритної відстані на 30–40 %, у порівнянні з БЛЗ. При нагріві на 50 °C та швидкості охолодження 10³ °C/c спостерігали утворення окремих дендритів, що не мали гілки другого порядку.

- Нагрів на 150 °C вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкостями при кристалізації сталі 10²–10³ °C/c призводить до збільшення об'ємної частки перліту, зменшенню різнозернистості, розмірів зерен та підвищення дисперсності включень.

- Нагрів на 150 °С вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкостями при кристалізації сталі 10^2 – 10^3 °С/с приводить до утворення окремих дендритів, що не мають осі другого порядку. Збільшення температури нагріву сталі вище лінії ліквідусу на 150 °С та швидкості охолодження при кристалізації до 10^3 °С/с призводить до зменшення розмірів дендритів та відстані між дендритами.

- Встановлено, що термкінетичний фактор (нагрів на 50 °С та 150 °С вище лінії ліквідусу) збільшує градієнт температури у розплаві, зменшує концентраційне переохолодження розплаву, що призводить до зменшення мікросеграції у міждендритному просторі. Мікросегрегація була більш вираженою для сталі, нагрів якої нагрів був на 50 °С вище лінії ліквідусу та при швидкості кристалізації 10^2 °С/с. В міждендритному просторі зменшується вміст марганцю та кремнію, у порівнянні з БЛЗ при всіх швидкостях охолодження. Це свідчить про більш рівномірний розподіл марганцю та кремнію між структурними складовими сталі.

5.4. Список використаних джерел у розділі 5

У розділі 5 використані джерела [168, 180–195, 225–228]. Їх найменування представлені у загальному списку використаних джерел.

Результати глави 5 надруковані в статтях [1, 7–8, 13, 20–21, 24–25, 49] з списку опублікованих праць за темою дисертації.

РОЗДІЛ 6

РОЗРОБКА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТЕРМІЧНОГО ЗМІЦНЕННЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ

6.1. Розробка хімічного складу і режимів термічної обробки конструкційних сталей з підвищеною стійкістю до зношування

Відомо, що конструкційні сталі мають широке застосування в промисловості. Наразі в Україні відповідно до національного стандарту для залізничних коліс використовують сталь марок 2 та Т.

Марка сталі Т має підвищену твердість та більшу схильність до утворення дефектів теплового походження, у порівнянні з маркою сталі 2.

Марка сталі 2 має недостатній рівень твердості та зносостійкості. Необхідне поєднання механічних та експлуатаційних властивостей сталей досягається головним чином за рахунок структурного складу, який визначається обґрунтованим вмістом хімічних елементів в сталі та режимами термічної обробки.

Механічні характеристики сталей визначаються структурним складовими, їх морфологією та дисперсністю. Як відомо, основний вплив на механічні характеристики сталі чинить структура перліту – збільшення дисперсності пластинчастого перліту призводить до збільшення зносостійкості сталі. Крім того, розмір, морфологія, об'ємна частка та розподіл окремих включень теж впливають на зносостійкість сталі [204]. Відомо, що зносостійкість сталі має пряmlinійну залежність від її твердості [219].

Подрібнення зерна в сталі і підвищення ступеня дисперсності карбідів отримують при термічному зміцненні. Для збільшення опору пластичній деформації сталей необхідна попередня термічна обробка, завдяки якій отримують структури з пластинчастими карбідами. Отже, для підвищення зносостійкості конструкційних сталей необхідно проводити їх термічну обробку таким чином, щоб отримати дисперсні пластинчасті продукти розпаду аустеніту та дрібнозернисту будову сталі. Таким чином, виникає необхідність розробки

хімічного складу та режимів термообробки, які дадуть змогу розробити конструкційну сталь, що буде відповідати необхідним вимогам – мати високі твердість та міцність, опір утворенню дефектів термічного походження, пластичність та в'язкість. Для поліпшення фізичних та механічних властивостей сталей використовують дисперсійне та твердорозчинне зміцнення. Найперспективнішим в сучасних умовах вітчизняного виробництва є підвищення вмісту в сталі елементів матричної системи (марганцю і кремнію) та використання мікролегувальних хімічних елементів, які сприяють утворенню дисперсних тугоплавких частинок карбідів та нітридів.

Значний вплив на механічні властивості сплавів та сталей чинять первинні фази та послідовність формування структурних складових при кристалізації сталі. Як відомо, додаткове легування сталей титаном та азотом призводить до формування нітридів та карбонітридів титану [220].

Нітрид титану (TiN) і карбід титану (TiC) є надзвичайно твердими матеріалами з антикорозійними властивостями [230]. Відомо, що нітрид титану (TiN) і карбід титану (TiC) можуть утворюватися в сталі, в залежності від співвідношення концентрації між Ti/N і Ti/C [230]. В нітриді титану хімічні зв'язки між атомами металу та азоту сильніші за зв'язки між атомами металу та вуглецю в карбіді титану, і об'єднуються в три типи зв'язку: іонний, ковалентний та металевий [230]. Таким чином, вірогідність утворення при кристалізації або в твердому стані нітриду титану вища, ніж карбиду титану. Як відомо, температура утворення карбиду титана становить 3140 °C, а нітриду титану – 2930 °C [231]. TiN дуже схожий на TiC за типом решітки та фізико-хімічними властивостями. Вони мають більшу твердість, у порівнянні з карбідами [217]. Відомо, що утворення карбонітриду титану $Ti(C_{1-x}N_x)$ з решіткою типу NaCl при $x > 0,65$ є стабільною сполукою і в структурі сплавів може утворюватися як нітрид титану (TiN) та карбід титану (TiC), так і карбонітрид титану $Ti(C_{1-x}N_x)$ [232].

Вибір конструкційних сталей в якості матеріалів для дослідження був зумовлений тим, що вони мають підвищений комплекс механічних та експлуатаційних властивостей. Підвищення комплексу механічних

властивостей, в тому числі й зносостійкості, є актуальним завданням і для металопродукції з вуглецевих сталей, в тому числі й залізничного призначення, які експлуатуються в умовах тертя, наприклад, залізничного колеса в умовах гальмування. Тому виконано дослідження впливу: мікролегування (алюміній, титан та азот; алюміній та азот) на фазовий склад, деформаційного та термічного оброблення та додаткового нагріву вище лінії ліквідусу на комплекс механічних та експлуатаційних властивостей дослідних сталей.

В даній роботі виконано порівняльний аналіз фазового складу сталей, які мають підвищений комплекс механічних та експлуатаційних властивостей, для високоміцних залізничних коліс – марки 2, Т (ДСТУ ГОСТ 10791:2016), К (дослідно-промислова сталь з підвищеним вмістом кремнію, марганцю та з обмеженим вмістом вуглецю до 0,60 % мас.), сталі дослідно-промислового хімічного складу марки К мікролеговані системами: алюміній, титан та азот (умовне позначення К1); алюміній та азот (умовне позначення К2). Вибір хімічного складу конструкційних сталей, розробка режимів термічної обробки цілеспрямовані на керування процесом утворення первинних фаз при кристалізації та фазових перетворень в твердому стані при подальшій механічній та термічній обробках, необхідних для створення певного структурного стану та механічних властивостей конструкційних сталей.

Плавки сталі марки: К, Т, 2, К1 та К2 проведено в однакових умовах з іншими дослідними плавками відповідно до вимог НТД.

Від дослідних злитків у донній частині були відібрані проби висотою 80 мм.

Хімічний склад дослідних сталей наведений в табл. 2.4.

В даній роботі було досліджено вплив мікролегування сталі К на об'ємну частку неметалевих включень та виконано порівняння з відомими сталями залізничного призначення – 2, Т та К. Вміст точкових оксидів в дослідній сталі № 12 (К1) не перевищує 0,5 бали, поодиноких сульфідів та оксидів марганцю глобулярної форми – 1,0 бал. Дані включення представлені оксидом алюмінію Al_2O_3 , легованим азотом та титаном. Крім цього, були виявлені карбонітриди

заліза, леговані в малій кількості титаном. За перерізом злитків спостерігали утворення непоодиноких багат шарових включень, розміром 2–5 мкм (рис. 6.3).

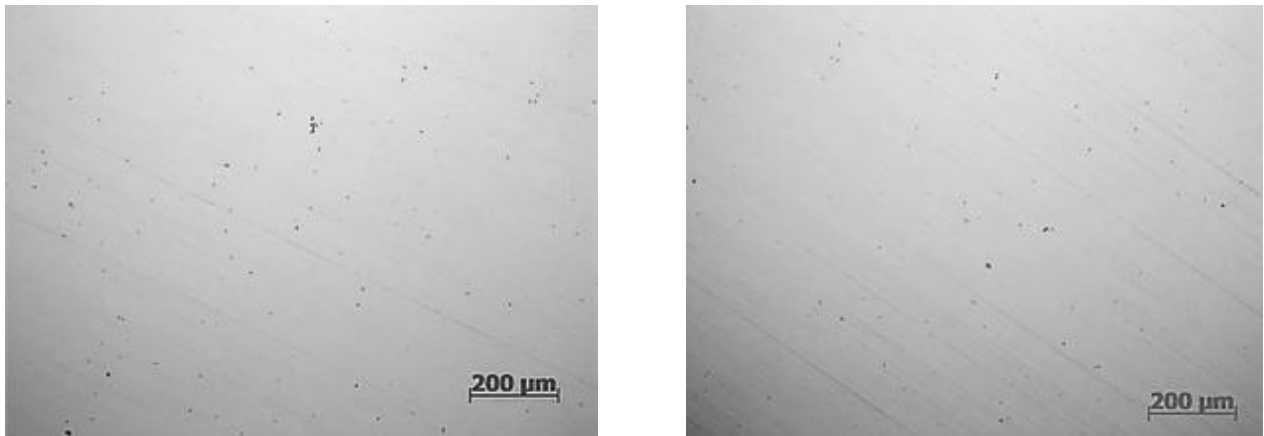


Рисунок 6.1 – Неметалеві включення в дослідній сталі № 8 (К) у литому стані, $\times 100$

Аналіз розподілу неметалевих включень у зразку за перерізом злитків показав, що їх кількість збільшується від поверхні до центральної осі.

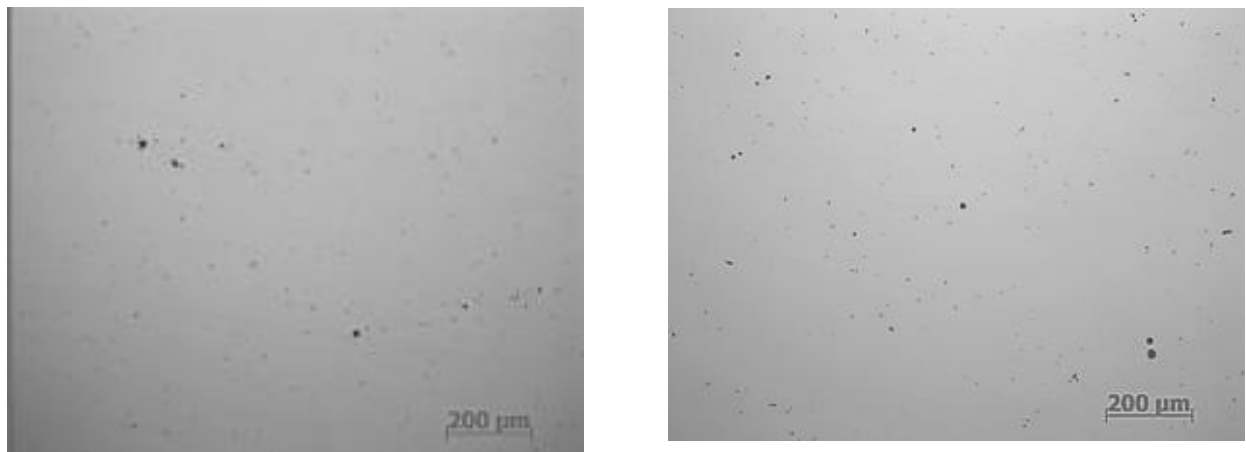


Рисунок 6.2 – Неметалеві включення в дослідній сталі № 11 (Т) у литому стані, $\times 100$

Вміст точкових оксидів в дослідній сталі № 16 (К2) не перевищує 0,5 бали, поодиноких сульфідів та оксидів марганцю глобулярної форми – 1,0 бал. За перерізом злитків розподіл неметалевих включень – квазірівномірний (рис. 6.4). При цьому для всіх дослідних злитків з підвищеним вмістом азоту

забрудненість неметалевими включеннями не перевищувала 1 бал за ГОСТ 1778 (рис. 6.1–6.4).

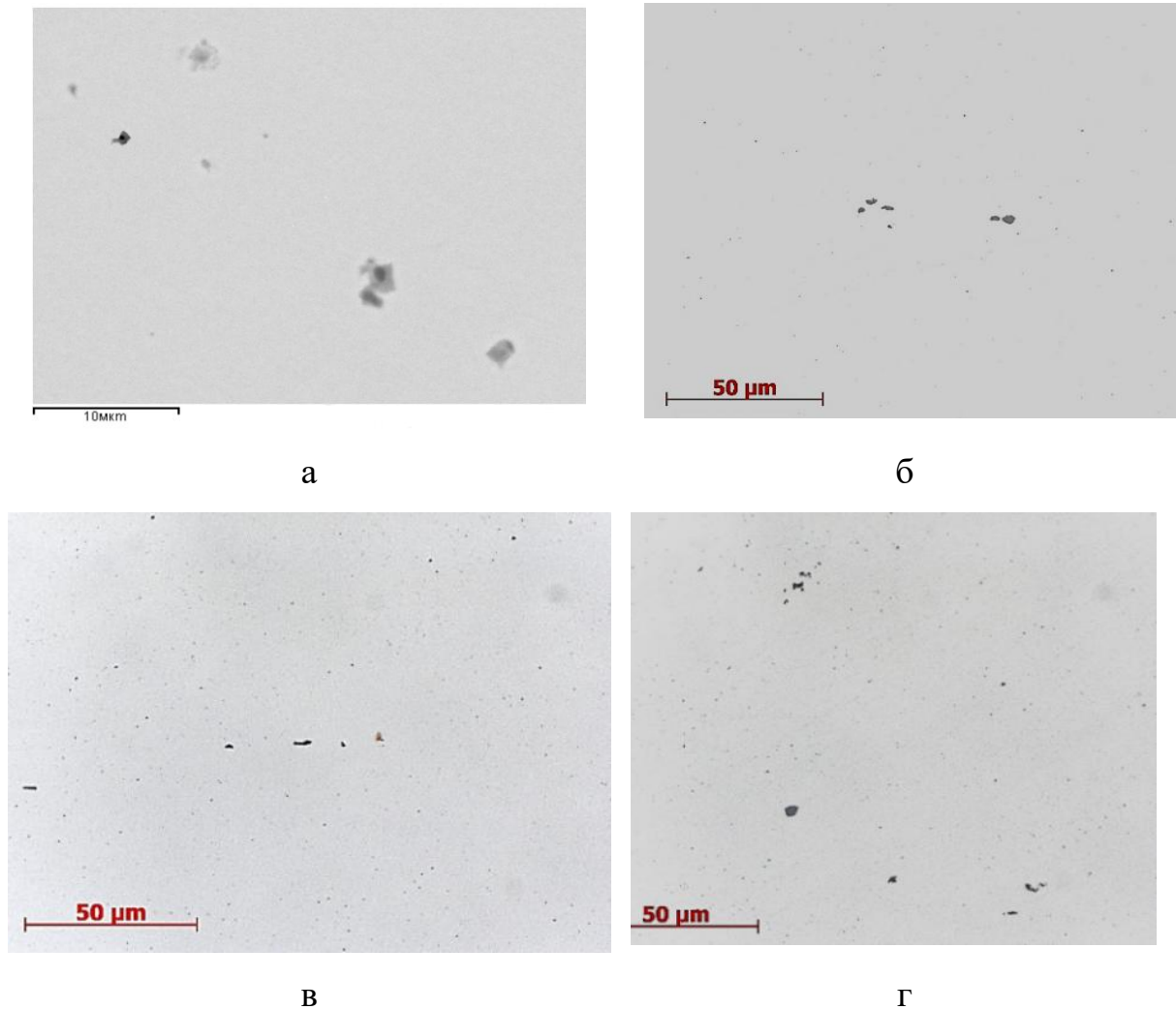


Рисунок 6.3 – Неметалеві включення у злитку сталі № 12 (К1), $\times 800$:

а – біля поверхні; б – на $\frac{1}{2}$ радіусу; в, г – у центрі

Для визначення типу неметалевих включень використали велике збільшення мікроскопу. Основними неметалевими включеннями є оксиди марганцю та заліза пластинчастої і глобулярної форми.

В сталі К2 зустрічаються поодинокі включення оксидів алюмінію, сульфідів марганцю та нітридів заліза (рис. 6.4). В мікроструктурі дослідної сталі № 16 (К2) було виявлено окремі фази та досліджено вміст хімічних елементів (рис. 6.4). Слід зазначити, що в сталі К2 не спостерігали утворення багатошарових включень. Таким чином, додаткове мікролегування дослідно-

промислової сталі марки К алюмінієм та азотом не сприяє збільшенню ані кількості, ані розмірів неметалевих включень в сталі, а при мікролегуванні алюмінієм, титаном та азотом призводить до збільшення кількості та розмірів включень.

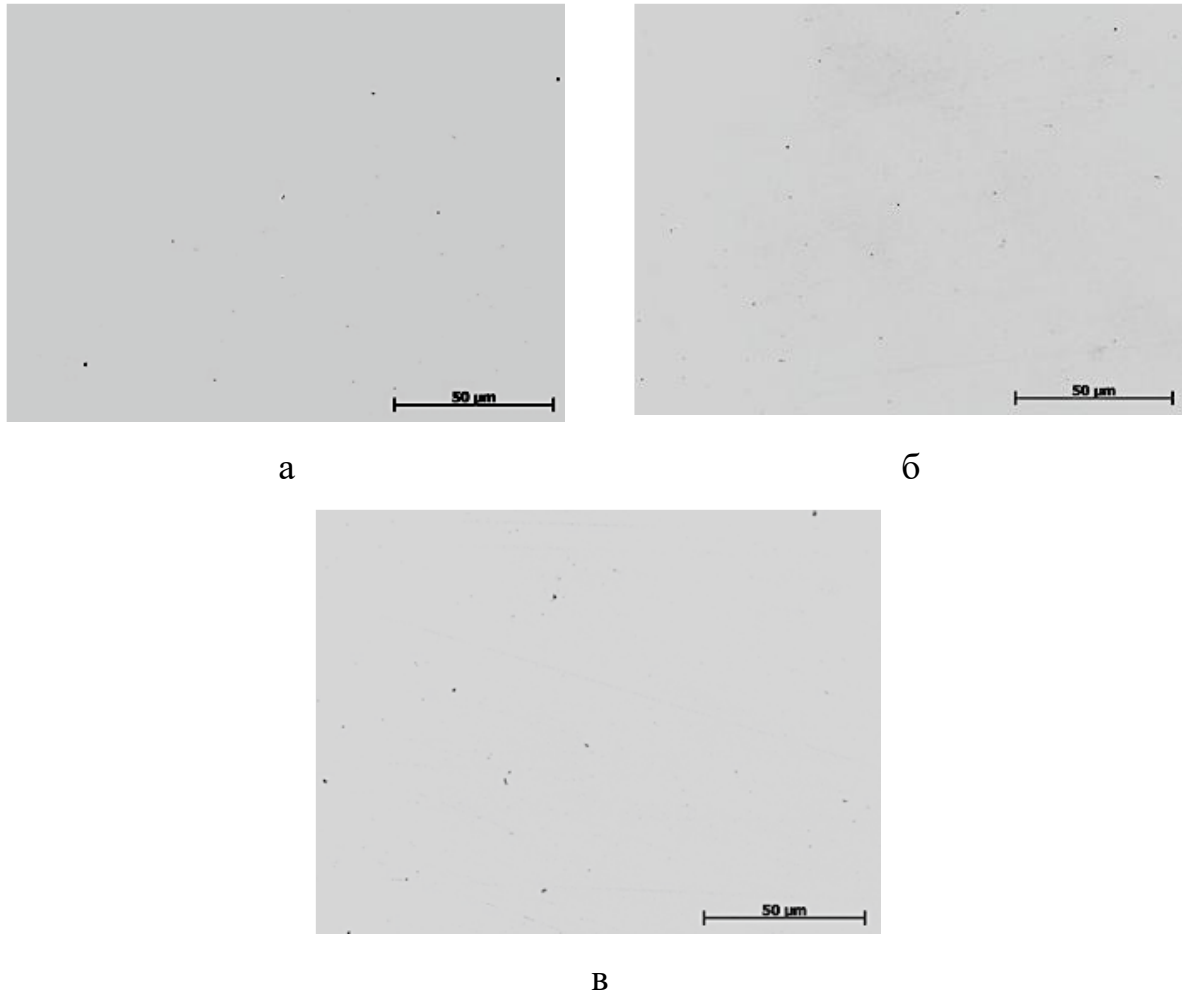


Рисунок 6.4 – Неметалеві включення у злитку дослідної сталі № 16 (К2),
×800:

а – біля поверхні; б – на $\frac{1}{2}$ радіусу; в – у центрі

Для дослідження впливу високотемпературної витримки було виконано відпал при температурі 1260 °С протягом 20 хв і 120 хв для сталей марок К1 та К2 (рис. 6.5–6.6).

З врахуванням деформаційного та термічного оброблення при виготовленні залізничних коліс досить важливо дослідити зміну кількості та

розмірів неметалевих включень при високотемпературній витримці. В даній роботі досліджували зразки після високотемпературної витримки при температурі 1260 °С протягом 20 та 120 хвилин. Слід зазначити, що високотемпературна витримка майже не призводить до значних змін кількості та розмірів неметалевих включень (оксидів, сульфідів, карбідів та карбонітрідів титану) в дослідній сталі № 16 (К2) (рис. 6.5). В сталі №12 (К1) багат шарові включення залишились, але їх розміри майже не змінились (рис. 6.6).

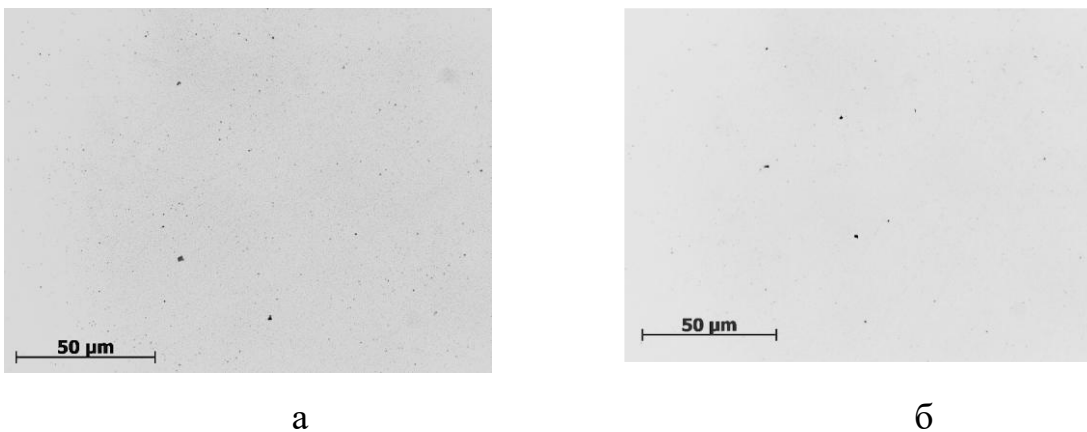


Рисунок 6.5 – Неметалеві включення в дослідній сталі № 16 (К2) після витримки при 1260 °С протягом 20 хв (а) і 120 хв (б), ×800

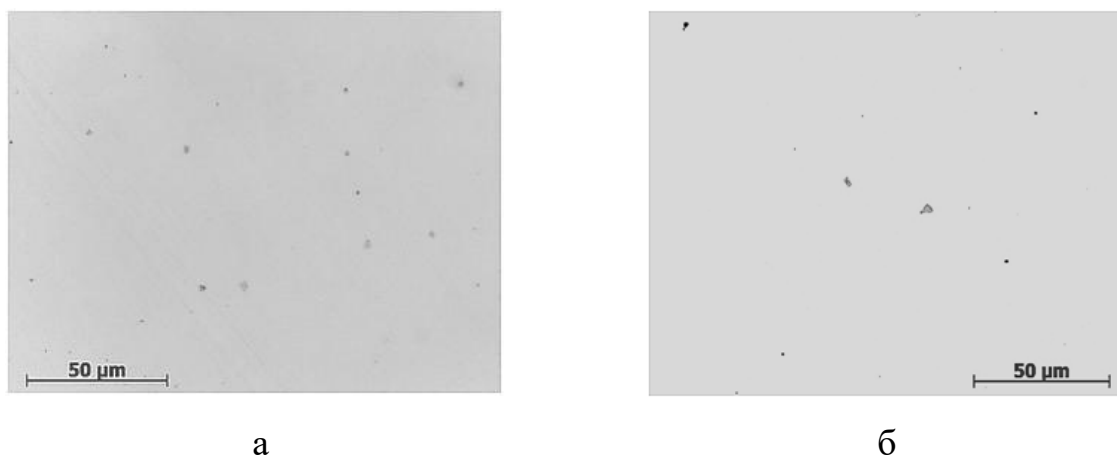
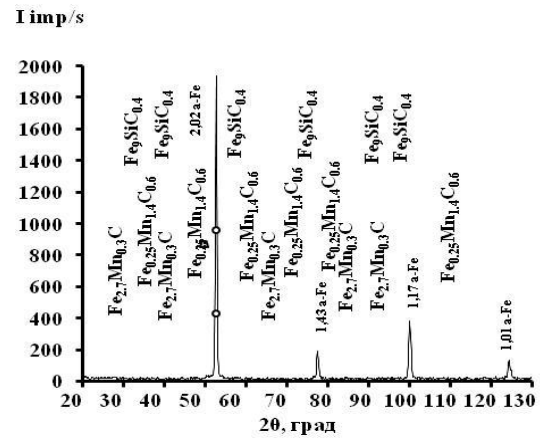
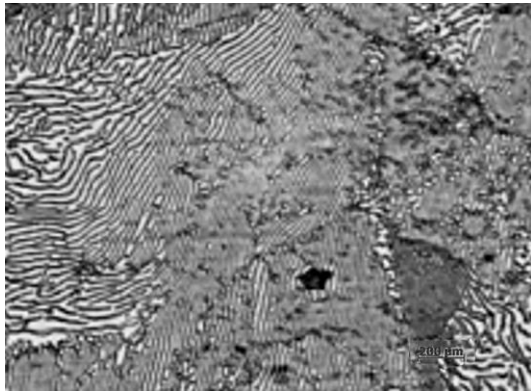


Рисунок 6.6 – Неметалеві включення в дослідній сталі № 12 (К1) після витримки при 1260 °С протягом 20 хв (а) і 120 хв (б), ×800

В даній роботі виконано порівняння особливостей мікроструктури та фазового складу сталей марок: К, Т, К1 та К2. Мікроструктура сталі марки Т в

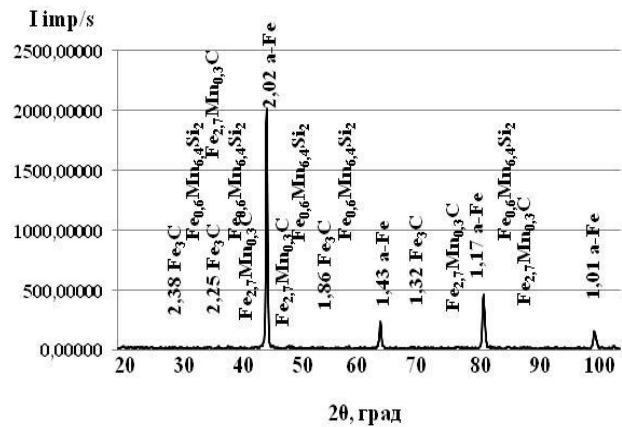
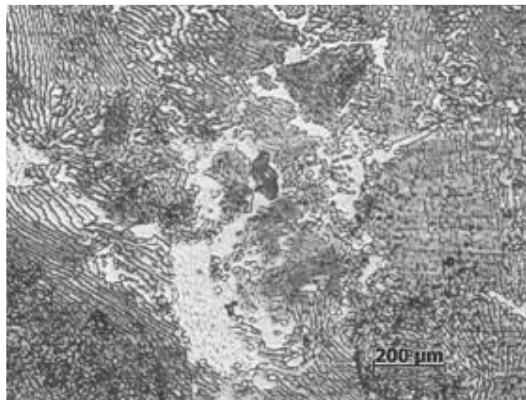
литому стані була представлена перлітом та феритом. Перліт мав дрібнодисперсну морфологію (рис. 6.7, а). Для дослідної сталі Т біля поверхні злитку розмір зерна становить 6–7 номер.



а

б

Рисунок 6.7 – Мікроструктура (а) та дифрактограма (б) сталі марки Т



а

б

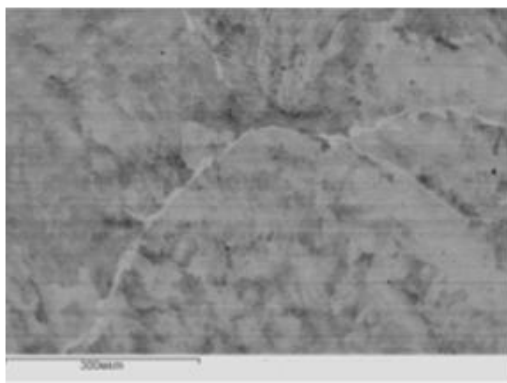
Рисунок 6.8 – Мікроструктура (а) ($\times 1000$) та дифрактограма (б) зразків сталі марки 2

Для дослідної сталі марки 2 біля поверхні злитку розмір зерна складає 6–8 номери (рис. 6.8). В центральній частині злитку, де розмір зерна відповідає 5–7 номеру, утворення фериту спостерігали по границях цих зерен. Ферит сталі марки Т містить: заліза до 90 % ат., марганцю до 0,1 % ат., кремнію до 0,7 % ат.

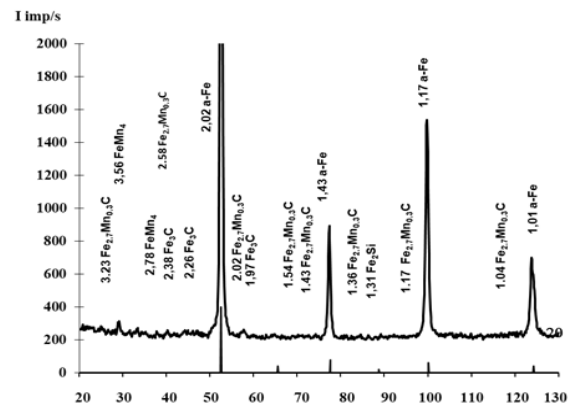
та вуглецю до 4,5 % ат. В структурі сталі Т виявлено включення, об'ємна частка яких складає 3 %. У сталі марки Т були виявлені карбіди $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{C}$, $\text{Fe}_{2,5}\text{Mn}_{1,4}\text{C}_{0,6}$ та $\text{Fe}_9\text{SiC}_{0,4}$ (рис. 6.7, б). Аналіз результатів рентгеноструктурного аналізу показав, що у зразку сталі марки 2 присутні фази: ферит, карбід $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{C}$, карбід Fe_3C та фаза $\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{6,4}\text{Si}_2$ (рис. 6.8, б).

Мікроструктура сталі марки К (зразок № 8) представлена феритом і дисперсним перлітом (рис. 6.9, а).

Мікроструктура та фазовий склад сталі марки К наведений на рис. 6.9.



а



б

Рисунок 6.9 – Мікроструктура (а) ($\times 1000$) та дифрактограма (б) зразків сталі марки К (№ 8)

Для дослідної сталі марки К (зразок № 8) біля поверхні злитку розмір зерна складає 6–7 номер та окремі зерна 8 номер.

Аналіз результатів рентгенофазового аналізу показав, що в цій сталі присутні фази: ферит, фаза FeMn_4 , карбіди Fe_3C та $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{C}$ (рис. 6.9, б).

По границях зерен сталі марки К спостерігали утворення фериту у вигляді тонкої сітки, але також окремих включень структурно-вільного фериту в об'ємі зерен. Розмір зерна в сталі марки К відповідав 5–7 номеру.

Для дослідної сталі № 16 (К2) близько поверхні зерна мають 5–7 номер (рис. 6.10, а). В сталі К2 на відстані близько $\frac{1}{2}$ радіусу злитка, де розмір зерна відповідає 5–6 номеру, а окремі – 7 номеру, об'ємна частка фериту зменшується

та ферит виділяється у вигляді тонких, не суцільних прошарків по границях зерен (рис. 6.10, б). У центральній частині злитку дослідної сталі № 16 (К2) (рис. 6.10, в), де спостерігаються зерна 6–7 номеру, об'ємна частка фериту зменшується у порівнянні з двома вище описаними зонами цієї сталі.

Крім того, від поверхні до центру дослідної сталі № 16 (К2) відбувається зміна морфології перліту – спостерігається збільшення частки перліту з пластинчастою формою карбідів (рис. 6.10).

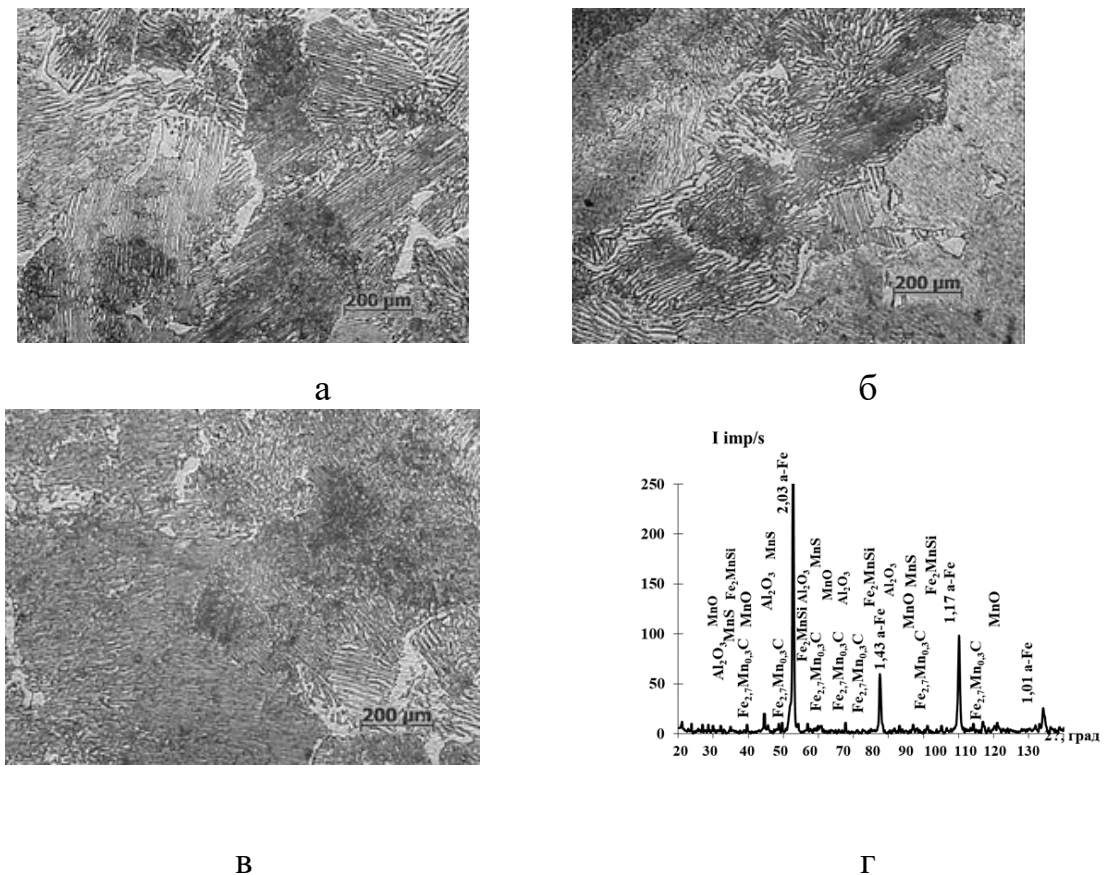


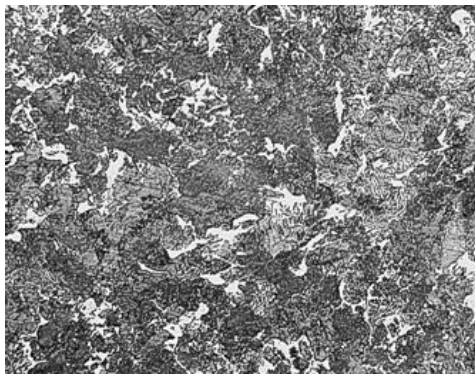
Рисунок 6.10 – Мікроструктура злитку дослідної сталі № 16 (К2):

а) біля поверхні; б) на $\frac{1}{2}$ радіусу; в) у центрі, $\times 1000$, г) дифрактограма

За результатами рентгенофазового аналізу в сталі К2 присутні фази: оксиди Al_2O_3 , MnO ; фази MnSi , FeMnSi ; сульфід MnS , складний карбід $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{C}$ (рис. 6.10, г).

В сталі К2 після лиття спостерігається зменшення об'ємної частки фериту та збільшення об'ємної частки перліту (рис. 6.11, а) порівняно зі сталлю марки

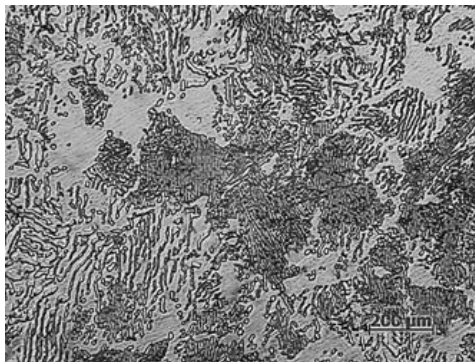
Т, 2 (зразок №12). Для дослідної сталі К1 (зразок №12) біля поверхні злитку (рис. 6.11, а), де зерна відповідали 7, 6 номеру, по границях зерен утворюється товста сітка фериту, а в зернах спостерігається утворення вільного фериту. На відстані близько $\frac{1}{2}$ радіусу злитка сталі (рис. 6.11, в), де розмір зерна становить до 6–5 номеру, спостерігається утворення фериту по границях зерен та вільного фериту в зерні.



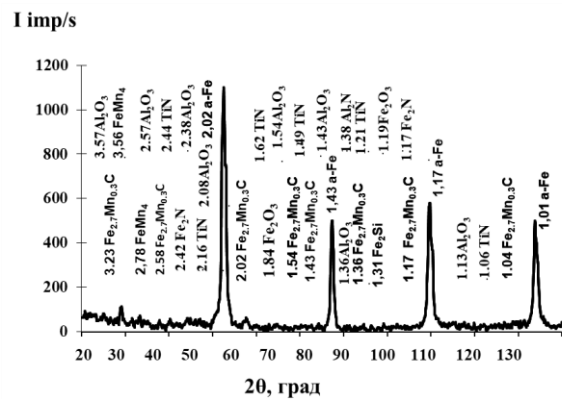
а



б



в



г

Рисунок 6.11 – Мікроструктура злитку дослідної сталі № 12 (К1): а) біля поверхні, б) на $\frac{1}{2}$ радіусу, в) у центрі, $\times 1000$; г) дифрактограма

В центральній частині злитку (рис. 6.11, б), де окрім зерен 7, 6 номеру спостерігаються зерна 5 номеру, збільшується частка перліту з пластинчастою формою карбідів та зменшується частка перліту з глобулярною морфологією карбідів. Отже, встановлено, що мікролегування алюмінієм, титаном та азотом призводить до зменшення різнозернистості у порівнянні з відомими марками

сталей 2, К та Т. За результатами рентгенофазового аналізу сталі К1 (рис. 6.11) на дифрактограмі присутні лінії фази Al_2O_3 , які зміщені в сторону більших кутів, що можна пояснити легуванням фази титаном [219]. Порівняння структурних складових сталей марок К2 та К1 показало, що додаткове мікролегування сталі титаном збільшує кількість включень та сприяє утворенню багат шарових включень (рис. 6.10, г; 6.11, г). Слід відмітити, що в сталі марки (К2) спостерігаються ділянки з дрібнокристалічною евтектичною структурою, у порівнянні зі сталями Т, К (рис. 6.12).

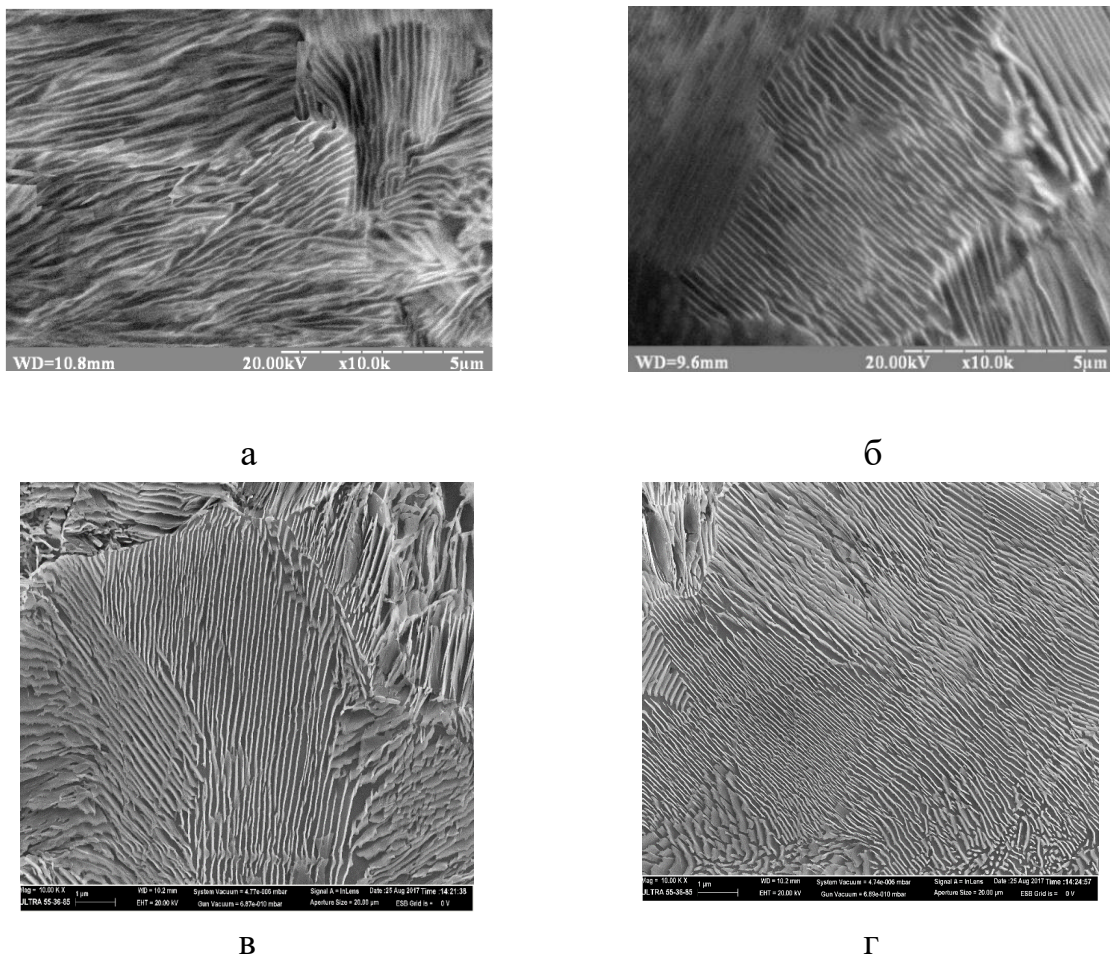


Рисунок 6.12 – Мікроструктура сталі після лиття: марки Т (а), марки К (б), К1 (в), К2 (г) ($\times 2000$)

Як видно з рис. 6.12, в сталі марки К2 відбувається утворення більш дисперсного перліту, з меншою середньою відстанню між пластинами, у порівнянні зі сталями марок 2, Т, К та К1 (рис. 12). Середня відстань між

пластинами в перліті сталі К2 складала 0,21 мкм, а в сталях: Т – 0,35 мкм, К – 0,29 мкм, а К1 – 0,242 мкм. В результаті досліджень встановлено, що додаткове мікролегування сталі марки К2 комплексом алюміній та азот призводить не тільки до зменшення об'ємної частки фериту, а й до збільшення дисперсності перліту порівняно зі сталями марок Т, К та К2 (рис. 6.12).

Мікролегування дослідно-промислової сталі марки К комплексами алюміній–титан–азот, алюміній–азот призводить до зменшення об'ємної частки фериту та збільшення об'ємної частки перліту з меншим розміром зерна після лиття (6–5 номер), у порівнянні зі структурними складовими сталями марок Т та К без додаткового легування (рис. 6.13).

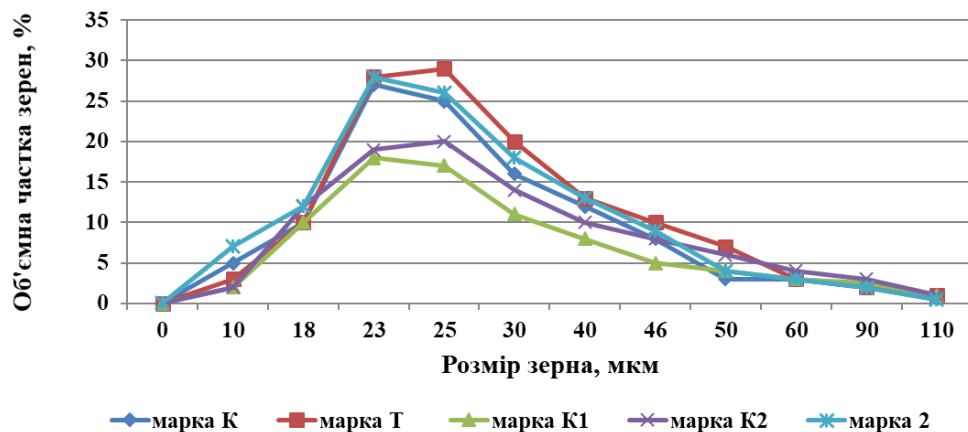
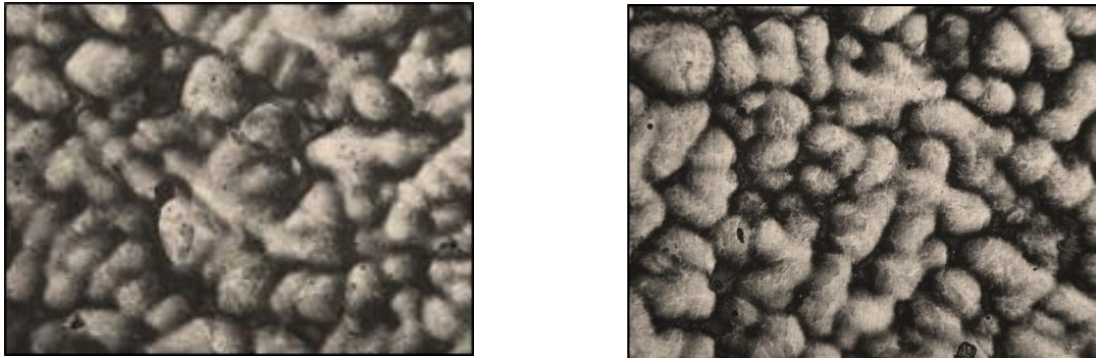


Рисунок 6.13 – Залежність об'ємної частки зерен досліджуваних сталей від їх розмірів

Дослідження розмірів дендритів твердого розчину γ -заліза за місцями сегрегації елементів, що формується під час кристалізації сталей К1 та К2, після травлення поверхні зразків (зроблені з різних боків зразків) гарячим розчином пікрату натрію показали, що в сталі К1 містить дендрити більшого розміру (середній розмір дендритів 8–20 мкм), у порівнянні зі сталлю К2 (середній розмір дендритів 8–14 мкм) (рис. 6.14).

Дослідження міждендритної відстані дослідних зразків показали, що міждендритна відстань у сталі К1 буде більшою, ніж у сталі К2 (рис. 6.14).

За інтенсивністю забарвлення після травлення поверхні гарячим розчином пікрату натрію видно, що мікролегування титаном збільшує мікросегрегацію марганцю та кремнію та їх вміст в міждендритному просторі, що надає пояснення утворення більшої кількості включень, що містять марганець та кремній (рис. 6.14).



а

б

Рисунок 6.14 – Ділянки з сегрегацією кремнію та марганцю, які формуються під час кристалізації та розташовані у міждендритних просторах, травлено пікратом натрію, сталі: а) К1; б) К2, $\times 100$

Параметри тонкої кристалічної будови дослідних зразків (ступінь тетрагональності кристалічної решітки, густина дислокацій, розмір областей когерентного розсіювання, величина викривлень кристалічної решітки другого роду) у стані після лиття визначено з використанням методики рентгенівського структурного аналізу. Мікролегування сталі К1 титаном, окрім алюмінію та азоту, призводить до збільшення викривлень другого роду та щільності дислокацій (табл. 6.1), що свідчить про збільшення дефектності структури, що сприяє утворенню включень.

В структурі сталі К1 були виявлені окремі багатофазні включення, які мали розмір 2,5–4,5 мкм та були розташовані в фериті. В центрі багатофазного включення був розташований оксид алюмінію Al_2O_3 , легований титаном та азотом, оточений нітридом титану. Утворення багатошарових включень можна пояснити впливом Mn та Si, та дією титану на точку евтектики системи Fe–Fe₃C

– легуючі елементи зсувають точку S (евтектоїдна точка на фазовій діаграмі системи залізо – вуглець) до більшого вмісту вуглецю, що призводить до збільшення об’ємної частки перліту в сталі [73]. В мікроструктурі сталі К1 за результатами мікрорентгеноструктурного та рентгеноструктурного аналізів були виявлені окремі включення: оксидів – Fe_3AlO_2 з стереометрією FeO , $(\text{FeAl})_2\text{O}_3$ з стереометрією Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{Ti})_2\text{AlO}$, $\text{Fe}(\text{Ti})\text{AlO}$; нітридів – FeTiN з стереометрією TiN , Ti_2FeN ; карбонітридів – Fe_3NC , $\text{Fe}_3\text{Ti}_2\text{N}_3\text{C}$ ($\text{Fe}_{20}\text{Ti}_{28}\text{N}_{35}\text{C}_{15}$), $\text{Ti}(\text{Fe})\text{N}(\text{C})$, $\text{Fe}_2(\text{NC})$, які леговані (% мас.): $\leq 0,4 \text{ Mn}$; $0,7 \text{ Si}$; $\leq 3,5 \text{ Ti}$. Окрім цього, в структурі виявили карбід $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{C}$.

Таблиця 6.1 – Параметри кристалічної будови досліджуваних сталей марок К, К1 та К2

Маркування	Параметр решітки, a , А	Розмір блоків мозаїки, L , А	Викривлення другого роду, M , %	Щільність дислокацій, D , cm^{-1}	Щільність дислокацій, D , cm^{-1}
Сталь К	2,8647	1879	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$4,97 \cdot 10^{10}$	$36,87 \cdot 10^{10}$
Сталь К1	2,8642	1871	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$4,93 \cdot 10^{10}$	$36,5 \cdot 10^{10}$
Сталь К2	2,8645	1875	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$4,82 \cdot 10^{10}$	$22,9 \cdot 10^{10}$

Формування багатофазних включень починається з утворення оксиду, додатково легованого титаном та азотом – $L \rightarrow (\text{Al}, \text{Ti})_2(\text{N}, \text{O})_3$ (рис. 6.14). Навколо розміщена фаза $(\text{Ti}_{0,3} \text{Fe}_{0,2})(\text{N}_{0,3} \text{C}_{0,2})$, зі стереометрією фази TiN (рис. 6.15). Утворення фази $(\text{Ti}_{0,3} \text{Fe}_{0,2})(\text{N}_{0,3} \text{C}_{0,2})$ відбувається за перитектичною реакцією – $L + (\text{Al}, \text{Ti})_2(\text{N}, \text{O})_3 \rightarrow (\text{Ti}_{0,3} \text{Fe}_{0,2})(\text{N}_{0,3} \text{C}_{0,2})$ (рис. 6.15). За результатами мікрорентгеноспектрального аналізу дана фаза додатково легована марганцем до 2,4 % ат., кремнієм – до 0,3 % ат., алюмінієм – до 2,0 % ат. В мікроструктурі сталі К1. За результатами мікрорентгеноспектрального аналізу багатофазне включення оточене феритом, який містить до 1,0 % ат. марганцю, 1,7 % ат.

кремнію, 1,0 % ат. титану, 0,032 % ат. вуглецю, а також окремі включення сульфідів марганцю – MnS в малій кількості.

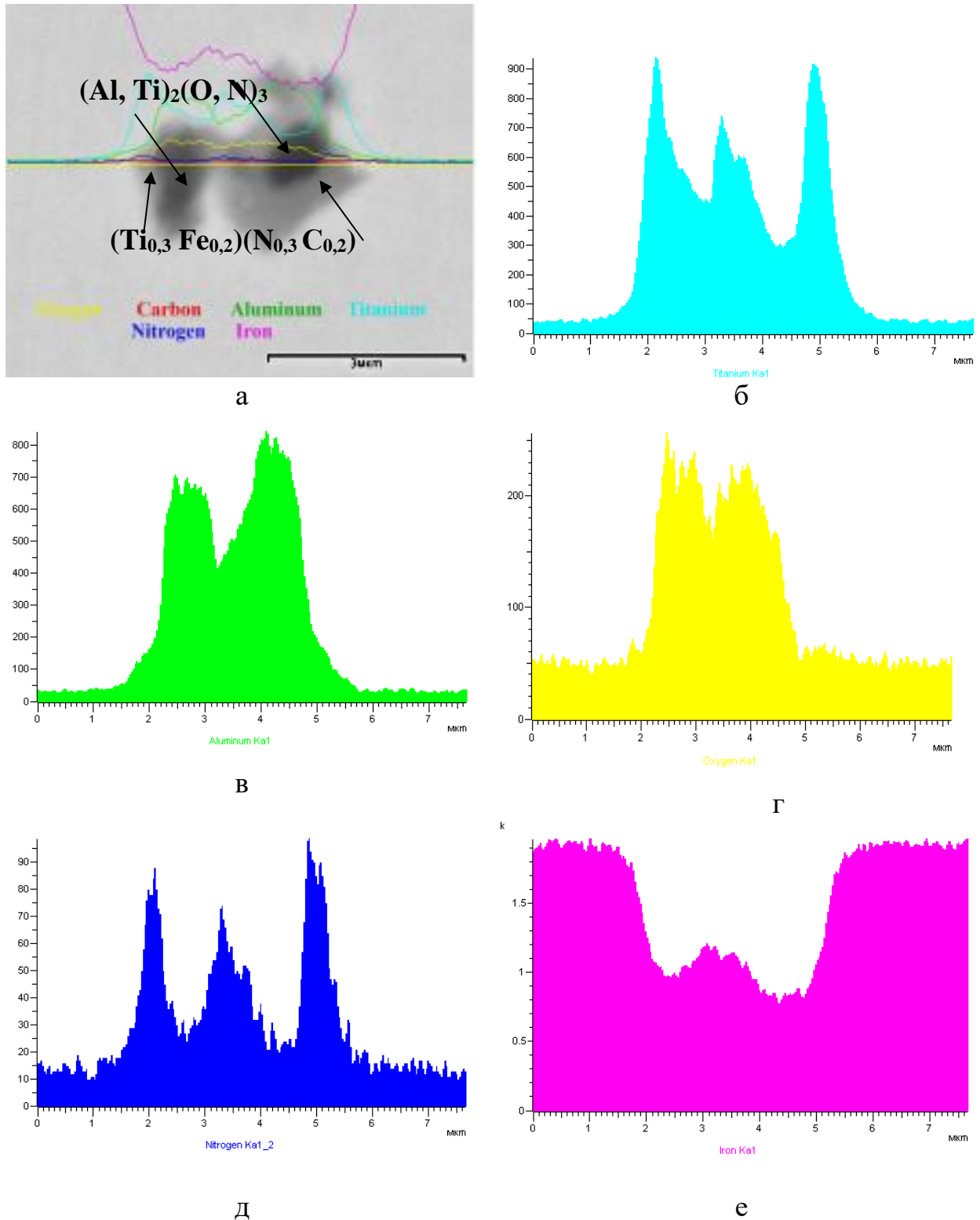


Рисунок 6.15 – Мікроструктура в сталі К1 багатофазного включення (а) та картограма розподілу хімічних елементів (б – Ті, в – Al, г – О, д – N, е – Fe)

Таким чином, в структурі сталі К1 виявлені первинні фази оксиду алюмінію $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, оточені карбонітридом титану, що утворились при кристалізації сплаву. Досить часто при аналізі оксидів, що утворюються при кристалізації сталей, не вказують, до якої модифікації відноситься оксид Al_2O_3 . Відомо, що оксид Al_2O_3 має п'ять модифікацій з різними кристалічними ґратками та термодинамічною стійкістю. Тому, в даній роботі було виконано математичне моделювання, яке дозволило дослідити стійкість та термодинамічні функції оксидів Al_2O_3 та $(Al, Ti)_2(O, N)_3$.

Наразі в літературі відображені термодинамічні методи тільки для рівноважних умов, які використовують для визначення термодинамічних функцій фаз, що не враховують флуктуації [234].

І. Енергія Гіббса оксиду алюмінію

При розрахунку енергії Гіббса оксиду алюмінію Al_2O_3 з урахуванням першого ступеню наближення використали підхід:

$$G_m^{Al_2O_3} = y_{Al} {}^0G_{Al} + y_O {}^0G_O + RT(2y_{Al} \ln y_{Al} + 3y_O \ln y_O) + y_{Al}y_O L_{AlO} - \frac{L_{AlO}^2 y_{Al}^2 y_O^2}{2ZRT}, \quad (6.1)$$

де G_i^0 – енергія Гіббса чистих компонентів (Дж/моль), R – універсальна газова стала ($R=8,31$ Дж/(моль К)), T – температура (К), L_{AlO} – енергія взаємодії компонентів (Дж/моль), Z – координаційне число. Енергія взаємодії між елементами – L_{AlO} . Для мольних часток компонентів в сполуці чи сплаві виконується умова $\sum_{i=1}^2 y_i = 1$. Для розрахунку енергії Гіббса оксиду алюмінію були використані енергії взаємодії між компонентами ${}^0G_{Al}$, 0G_O з роботи [227–228] та енергії взаємодії між компонентами в фазі L_{AlO} з роботи [228].

Отримано такий вираз для енергії Гіббса фази Al_2O_3 :

$$G_m^{Al_2O_3} = -45546,7 + 10,5 T + 10^5 T^{-1}.$$

В літературі наведені вирази для енергії Гіббса оксиду алюмінію, які мають вигляд: $89,96+0,082T$, кДж·моль⁻¹ [237], $-5512,92T$ [238], $-93660576,2T^{-1}$ [239].

Отриманий розрахунковий результат добре узгоджується з результатами наведеними в роботі [238]. Таким чином, отримана залежність енергії Гіббса фази Al_2O_3 від температури дозволяє визначити її значення в високотемпературній області, а також енергію Гіббса утворення цієї фази з розплаву.

II. Хімічний потенціал алюмінію та кисню в оксиді алюмінію

Хімічний потенціал алюмінію було розраховано із застосуванням співвідношення:

$$\mu_{\text{Al}} = \left(\frac{\partial G_m^{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\partial y_{\text{Al}}} \right)_T = {}^0G_{\text{Al}} + RT2(\ln y_{\text{Al}} + 1) + y_{\text{O}}L_{\text{Al:O}} - \frac{L_{\text{Al:O}}^2}{ZRT} y_{\text{O}}^2 y_{\text{Al}}.$$

Хімічний потенціал алюмінію має таку залежність від температури:

$$\mu_{\text{Al}} = -29895 + 0,6T + 5 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Хімічний потенціал кисню: $\mu_{\text{O}} = -23756,7 + 3,2T + 6 \cdot 10^5 T^{-1}$.

Якщо порівняти значення хімічних потенціалів алюмінію та кисню в оксиді алюмінію Al_2O_3 , можна дійти висновку, що хімічний потенціал алюмінію більший за кисень.

Це дозволяє зробити припущення, що в фазі Al_2O_3 можливе заміщення атомів алюмінію атомами інших хімічних елементів, що і спостерігали в даній роботі при утворенні багатофазних включень.

Крім того, це дозволяє пояснити утворення твердих розчинів на базі фази Al_2O_3 [231] та фази FeAlO_3 [238]. Як відомо з роботи [178], для визначення температури утворення фази Al_2O_3 необхідно знайти розв'язок рівняння: $\frac{\partial \mu}{\partial y} = 0$.

Хімічні потенціали алюмінію та кисню в оксиді алюмінію повинні мати мінімальні значення, які відповідають найбільш стабільному стану цієї фази:

$$\frac{\partial \mu_{\text{Al}}}{\partial y_{\text{Al}}} = \left(\frac{\partial^2 G_m^{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\partial y_{\text{Al}}^2} \right)_T = \frac{2RT}{y_{\text{Al}}} - \frac{L_{\text{Al:O}}^2 y_{\text{O}}^2}{ZRT} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G_m^{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\partial y_{\text{O}}^2} \right)_T = \frac{3RT}{y_{\text{O}}} - \frac{L_{\text{Al:O}}^2 y_{\text{Al}}^2}{ZRT} = 0. \quad (6.2)$$

Розв'язок системи рівнянь (6.2) дозволив знайти температуру утворення оксиду алюмінію Al_2O_3 . За результатами розрахунків, проведених в даній роботі температура утворення оксиду алюмінію Al_2O_3 складає $T=1996,5$ К і корелює з результатами, наведеними у роботах [234, 238].

III. Ентропія, ентальпія та теплоємність C_p оксиду алюмінію Al_2O_3

Однією з важливих термодинамічних характеристик фази є ентропія. Ентропію фази Al_2O_3 визначили за формулою:

$$S = - \left(\frac{\partial G_m^{Al_2O_3}}{\partial T} \right)_p = -R(2y_{Al} \ln y_{Al} + 3y_O \ln y_O) - \frac{L_{Al:O}^2 y_{Al}^2 y_O^2}{2ZRT^2}.$$

За результатами розрахунку ентропія оксиду алюмінію Al_2O_3 при температурі утворення дорівнює 270 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, що добре узгоджується з результатами робіт [16, 18, 23].

Для оксиду алюмінію Al_2O_3 було визначено теплоємність із застосуванням співвідношення: $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{L_{Al:O}^2 y_{Al}^2 y_O^2}{ZRT^2}$. На рисунку 6.16 представлено графічне відображення встановленої залежності.

Отримана залежність теплоємності C_p від температури для оксиду алюмінію Al_2O_3 дуже добре узгоджується з результатами, наведеними в роботах [178].

Аналіз отриманих результатів дає змогу зробити висновок про те, що в оксиді алюмінію можливе заміщення атомів алюмінію та кисню іншими хімічними елементами.

Врахування внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу оксиду алюмінію Al_2O_3 дає можливість надати найбільш повно, з термодинамічної точки зору, опис фази та виконати розрахунки таких термодинамічних величин, як енергія Гіббса, ентропія, теплоємність, та визначити їх залежність від температури з урахуванням флуктуаційних процесів, що необхідно при утворенні фази при кристалізації сплаву.

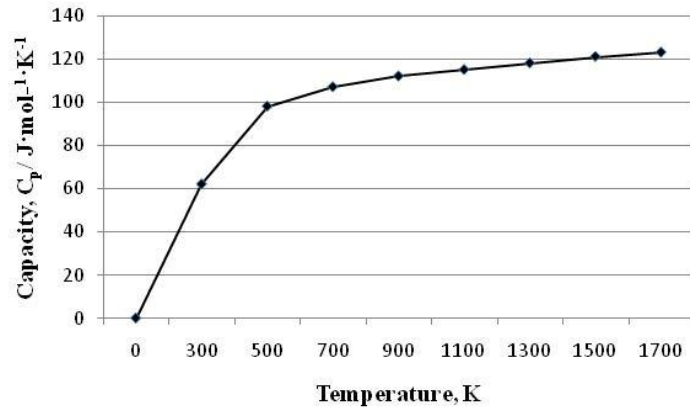


Рисунок 6.16 – Залежність теплоємності C_p оксиду алюмінію Al_2O_3 від температури

В даній роботі виконано розрахунок термодинамічних функцій для легованої фази $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ та порівняння зі значеннями функцій оксиду алюмінію Al_2O_3 .

Рівняння температурної залежності енергій Гіббса з урахуванням флуктуацій в багатокомпонентних фазах отримали за формулою (розділ 3):

$$G_m = \sum_{i=1}^3 x_i G_i^0 + RT \sum_{i=1}^3 x_i \ln x_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} x_i x_j L_{ij} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{L_{ij}^2 x_i^2 x_j^2}{2ZTR} \quad (6.3)$$

Для отримання рівняння температурної залежності енергії Гіббса фази $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ використали рівняння (6.3):

$$G_m^{(Al, Ti)_2(O, N)_3} = -36259,21 + 6,5T + 10^6 T^{-1}. \quad (6.4)$$

На рис. 6.17 наведено температурну залежність енергії Гіббса оксидів Al_2O_3 та $(Al, Ti)_2(O, N)_3$. З рис. 6.17 видно, що енергія Гіббса фази $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ буде меншою, ніж для фази Al_2O_3 . Отриманий результат свідчить про те, що більш енергетично вигідним з розплаву сталі є утворення фази $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, ніж оксиду Al_2O_3 (рис. 6.17). Одним із важливих факторів, що впливає на формування фаз при охолодженні є визначення її термодинамічної стійкості, тобто температури, за якої вона спостерігається.

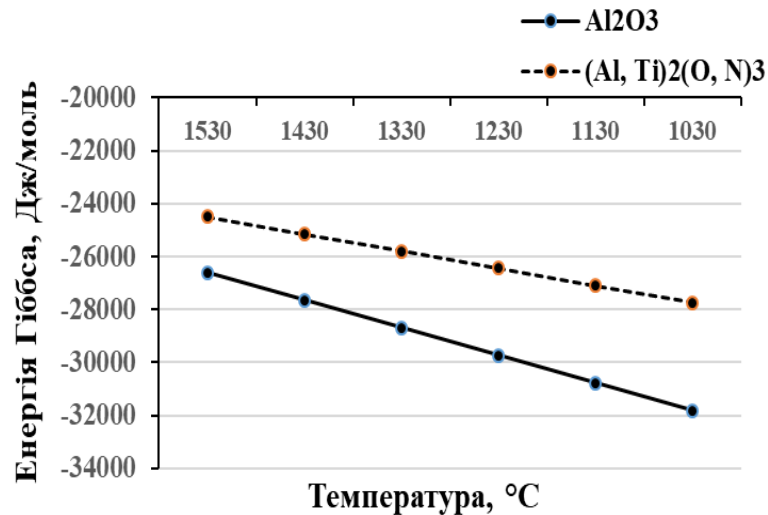


Рисунок 6.17 – Температурна залежність енергії Гіббса оксидів Al_2O_3 та $(\text{Al}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{N})_3$

Для того, щоб система знаходилась в стані стійкої рівноваги, треба щоб D та коефіцієнти головної діагоналі були позитивні.

Умова виконується, коли детермінант стійкості дорівнює нулю.

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{x_i} = 0, \left(\frac{\partial D}{\partial x_1}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial D}{\partial x_2}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial D}{\partial x_3}\right)_T = 0 \text{ або } \left(\frac{\partial D}{\partial x_4}\right)_T = 0. \quad (6.5)$$

Отримана система рівнянь (6.5) була розв'язана в чисельному вигляді з застосуванням математичного пакету Maple.

Як видно з рис. 6.18, на якому представлений результат розв'язку системи (6.5), крива термодинамічної стійкості для фаз Al_2O_3 не має точок перегину.

Це свідчить про те, що дана фаза є термодинамічно стабільною після кристалізації, або, інакше кажучи, залишається в структурі сталі до кімнатних температур. Детермінант термодинамічної стабільності фази $(\text{Al}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{N})_3$ при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ проходить через нечіткий мінімум. Падіння стабільності зі зниженням температури означає, що на мікроскопічному рівні дана фаза розпадається та починається утворення нової або нових фаз. Отриманий результат дає змогу зробити висновок про те, що фаза $(\text{Al}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{N})_3$ є метастабільною та існує в інтервалі температур $1427\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$ та показує, що деформаційне оброблення сталі треба проводити при температурі не нижче за температуру $1150\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким чином, при кристалізації сталі К1 відбувається утворення метастабільного оксиду $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, навколо якого утворюється нітрид $(Ti_{0,3} Fe_{0,2})(N_{0,3} C_{0,2})$. Слід зазначити, що виявлені в мікроструктурі включення були розташовані не тільки по границях зерен, а й в об'ємі зерні. Навколо включень в сталі К1 спостерігали ферит. На дифрактограмі сталі К1 лінії α -заліза зсунуті в бік більших кутів, у порівнянні з чистим α -залізом (рис. 6.10, б). Отриманий результат можна пояснити тим, що відбувається легування фериту марганцем, кремнієм, титаном, алюмінієм та змінюється параметр решітки α -заліза.

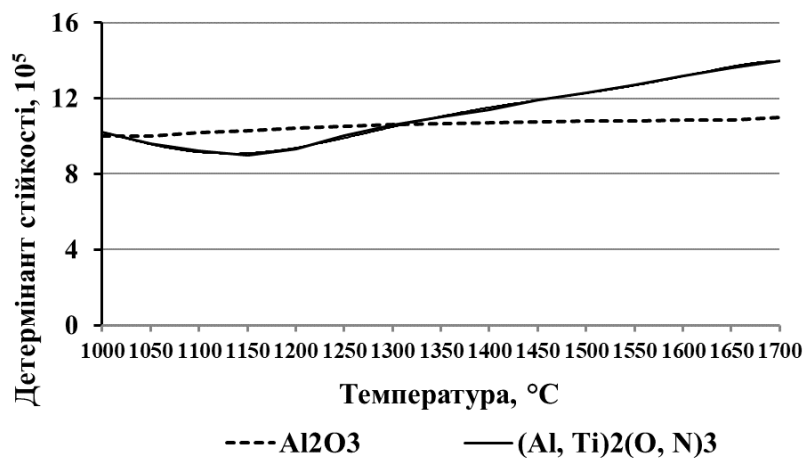


Рисунок 6.18 – Залежність детермінанта стійкості фаз Al_2O_3 та $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ від температури

Проведені в даній роботі мікрорентгеноспектральні дослідження поверхні зразків показали, що ферит може містити до 2,0 % ат. марганцю, 1,0 % ат. кремнію, 1,0 % ат. титану та 0,032 % ат. вуглецю. Показники вмісту вуглецю в фериті навколо включень, будуть нижчі за показники для бінарної системи Fe–C.

Таким чином, додаткове легування титаном, алюмінієм та азотом призводить до зменшення вмісту кремнію та марганцю в фериті у порівнянні з даними, наведеними в главі 5 та авторами в статті [180]. Цементит перліту був легований марганцем до 2,0 % ат., титаном 1,2 % ат., кремнієм 1,2 % ат., та алюмінієм 0,4 % ат. У розділі 5 була теоретично визначена розчинність марганцю, кремнію та вуглецю в структурних складових (α -фериті, аустеніті, δ -фериті та карбіді) та показано, що при вмісті базових хімічних елементів в сталі,

марганцю $\geq 0,75$ % мас. та кремнію $\geq 0,45$ % мас., відбувається утворення аустеніту з розплаву, але розрахунки були проведені без врахування додаткового мікролегування титаном, азотом та алюмінієм.

Відомо, що параметр решітки ОЦК заліза при кімнатній температурі має числове значення $2,862 \text{ \AA}$ [16]. Як видно з табл. 6.2, додаткове легування сплаву Fe–Mn–Si–C титаном, алюмінієм та азотом призводить до збільшення параметра решітки α -заліза.

Таблиця 6.2 – Параметр решітки, розмір кристалітів, густина дислокацій, ступінь мікронапружень у α -Fe

Система	Параметр решітки, \AA	Розмір блоків L , \AA	Ступінь мікронапружень	Густина дислокацій, см^{-2}
Fe–C	2,862	985	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
Fe–Mn–Si–C–Ti	2,867	1184	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$28 \cdot 10^{-10}$

Отриманий результат можна пояснити тим, що в решітці α -заліза можливе заміщення атомів заліза атомами марганцю, кремнію, титану або алюмінію.

Для визначення межі розчинності марганцю, кремнію, алюмінію, титану в α -залізі та впливу цих елементів на розчинність вуглецю був застосований удосконалений квазіхімічний метод, запропонований в даній роботі.

Структура α -Fe має об'ємноцентровану решітку та відноситься до просторової групи $O_h^9 - \text{Im}\bar{3}\text{m}$ з 8 атомами в першій координаційній сфері [241]. На кожний атом ОЦК решітки приходить шість тетраедричних та три октаедричні пори. З шести атомів, що оточують октаедричні пори, два знаходяться найближче в порівнянні з іншими. Розташуванню атомів вуглецю в ОЦК решітці можна надати наступний опис: розташування атомів вуглецю в октаедричній порі, яка має чотири найближчих атоми металу на відстані $2,02 \text{ \AA}$, та два на відстані $1,43 \text{ \AA}$, кожен атом металу має 8 сусідів, які розташовані на відстані $2,48 \text{ \AA}$ один від одного.

Взаємодію атомів Fe–Fe, Fe–C, Fe–Si, Fe–Mn, Fe–Al, Fe–Ti та Fe–V_a, де V_a – вакансія, можна врахувати наступним чином: енергії взаємодії пар атомів ν_{FeFe} , ν_{FeSi} , ν_{FeVa} , ν_{FeMn} , ν_{FeTi} . Енергію взаємодії між атомами металу та вуглецю на відстані 2,02 Å позначимо – ν_{FeC} , ν_{SiC} , ν_{TiC} , ν_{MnC} . Для атомів вуглецю, розташованих на відстані 1,43 Å – ν^1_{FeC} , ν^1_{SiC} , ν^1_{TiC} , ν^1_{MnC} , ν^1_{FeVa} . Для числових значень енергії взаємодії пар атомів використовували результати, наведені в роботі [242–243].

Вільну енергію фериту можна визначити за формулою: $F = E - kT \ln W$, де E – внутрішня енергія фериту, W – термодинамічна вірогідність розміщення атомів у вузлах кристалічної решітки фериту, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана, T – абсолютна температура. Вільна енергія фериту визначається за співвідношенням:

$$F = -8(N_{\text{Fe}}N_{\text{Ti}}\nu_{\text{FeTi}} + N_{\text{Fe}}N_{\text{Fe}}\nu_{\text{FeFe}} + N_{\text{Mn}}N_{\text{Fe}}\nu_{\text{MnFe}} + N_{\text{Si}}N_{\text{Fe}}\nu_{\text{SiFe}}) - 4((N_{\text{Fe}}N_{\text{C}}\nu_{\text{FeC}} + N_{\text{Mn}}N_{\text{C}}\nu_{\text{MnC}} + N_{\text{Si}}N_{\text{C}}\nu_{\text{SiC}} + N_{\text{Ti}}N_{\text{C}}\nu_{\text{TiC}} + N_{\text{Fe}}N_{\text{Ti}}\nu_{\text{FeTi}} + N_{\text{Fe}}N_{\text{Va}}\nu_{\text{FeVa}}) - 2(N_{\text{Fe}}N_{\text{C}}\nu^1_{\text{FeC}} + N_{\text{Mn}}N_{\text{C}}\nu^1_{\text{MnC}} + N_{\text{Si}}N_{\text{C}}\nu^1_{\text{SiC}} + N_{\text{Ti}}N_{\text{C}}\nu^1_{\text{TiC}} + N_{\text{Fe}}N_{\text{Ti}}\nu^1_{\text{FeTi}} + N_{\text{Fe}}N_{\text{Va}}\nu^1_{\text{FeVa}}) - kT(8(N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mn}} + N_{\text{Si}} + N_{\text{Ti}} + N_{\text{Va}})(\ln(N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mn}} + N_{\text{Si}} + N_{\text{Ti}} + N_{\text{Va}}) - 1) - 8N_{\text{Fe}}(\ln N_{\text{Fe}} - 1) - 8N_{\text{Mn}}(\ln N_{\text{Mn}} - 1) - 8N_{\text{Si}}(\ln N_{\text{Si}} - 1) - 8N_{\text{Ti}}(\ln N_{\text{Ti}} - 1) - 4(N_{\text{C}} + N_{\text{Va}})(\ln(N_{\text{C}} + N_{\text{Va}}) - 1) - N_{\text{C}}(\ln N_{\text{C}} - 1) - N_{\text{Va}}(\ln N_{\text{Va}} - 1).$$

Щоб розрахувати розчинність вуглецю в α -залізі, потрібно знайти розв'язок системи рівнянь:

$$\frac{\partial F}{\partial N_{\text{C}}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{Va}}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{Si}}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{Mn}}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{Fe}}} = 0 \quad \text{та} \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{Ti}}} = 0. \quad (6.6)$$

Система рівнянь (6.6) є трансцендентною. Зазвичай, розв'язок системи рівнянь можна отримати графічно або чисельно. Але в рамках даної задачі доцільно розглянути асимптотичний розв'язок рівнянь. Для цього представимо логарифм, що входить до кожного з рівнянь системи (6.6), у вигляді ряду Тейлора (це припустимо за умов його збіжності). Для отримання асимптотичної оцінки розв'язку системи (6.6) достатньо розглянути два перші члени розвинення логарифмів. Результати розв'язку системи рівнянь (6.6) показали, що в дослідно-промисловій сталі, яка ще додатково легована алюмінієм, титаном та азотом (К1),

в α -залізі може розчинятись до 0,014 % мас. вуглецю, марганцю до 1,2 % мас., кремнію – 0,9 % мас., а титану до 0,25 % мас. Слід зазначити, що додаткове мікролегування сталі К алюмінієм, титаном та азотом призводить до зменшення розчинності кремнію, марганцю та вуглецю в α -фериті (розділ 4). Окрім цього, розчинність елементів буде меншою у порівнянні з розчинністю в бінарних та тернарних системах з вмістом цих елементів [123–124].

Отримані результати можна пояснити тим, що додаткове легування сталі титаном, яка містить марганець, кремній, алюміній та азот, сприяє утворенню складних карбідів оксидів, нітридів та карбонітридів, та зменшує вміст легуючих елементів в α -залізі. Крім цього, титан є потужним і нітридо-, і карбідоутворювачем. Отриманий результат дає змогу пояснити утворення складних карбідів, що призводить до збільшення пластичності та твердості сталей К2 та К1.

В даній дисертаційній роботі було виконано дослідження механічних властивостей сталей К, К1 та К2 після лиття (табл. 6.3).

Таблиця 6.3 – Механічні властивості сталей у литому стані після нагріву до 1495 °С

Плавка	Границя міцності, МПа	Границя плинності, МПа	Відносне видовження, %	Відносне звуження, %
К	793,2	397,3	14,4	28,5
К2	838,6	396,1	14,6	32,7
К1	802,1	394,7	14,1	32,2

В табл. 6.3 наведені результати досліджень механічних властивостей сталей в литому стані після нагріву до температури 1455 °С та охолодження на повітрі зі швидкістю 1,5 °С/с. Сталі К2 та К1 мають більші показники в'язкості та пластичності у порівнянні з дослідно-промисловою сталлю марки К. Мікролегування сталі марки К алюмінієм та азотом (сталь марки К2) сприяє підвищенню границі міцності та пластичності, у порівнянні з дослідно-промисловою сталлю марки К до 10 %, а для сталі К1 до 5–10 %.

З метою розробки режимів технологічного процесу для досягнення заданого рівня механічних властивостей досліджено вплив високотемпературної витримки на розмір зерна та окремих включень, їх об'ємну частку перед гарячим пластичним деформуванням (ГПД), при витримці при температурі 1260 °С протягом 20 хв та 120 хв (рис. 6.19).

Збільшення часу витримки до 120 хв призводить до незначного збільшення розміру зерна в сталі марки К1 та К2, а в сталі марки 2, К та Т – до значного збільшення зерна. Високотемпературна витримка при 1260 °С протягом 20 та 120 хвилин не сприяє суттєвому збільшенню розмірів та кількості неметалевих включень (рис. 6.19).

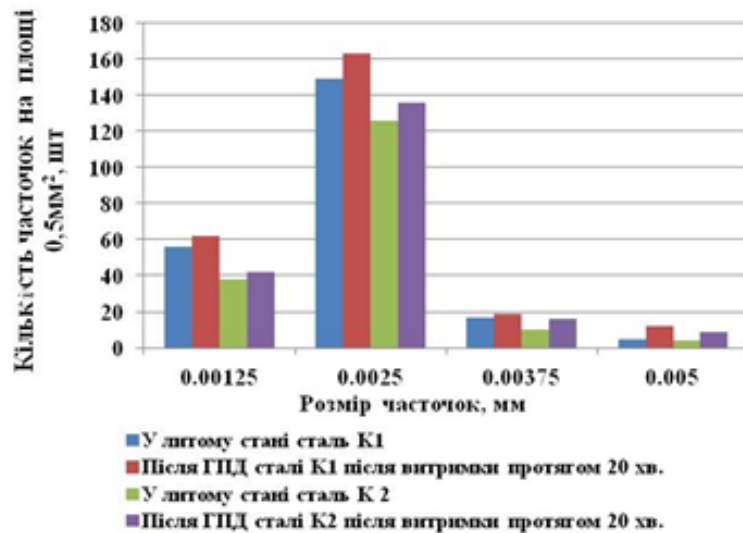


Рисунок 6.19 – Кількісний аналіз зміни включень в дослідній сталі марки К1 та К2 у литому стані та після витримки при 1260 °С протягом 20 хвилин

Як видно з рис. 6.19, в обох дослідних сталях, К1 та К2, найбільшу об'ємну частку мали включення розміром 0,00125–0,0025 мм. При двох типах легування К2 та К1 спостерігали збільшення об'ємної частки перліту, у порівнянні зі сталями 2, Т та К. Крім цього, спостерігали зміну морфології перліту – від перліту з щільною глобулярною морфологією карбідів до перліту, що мав пластинчасту форму карбідів. Встановлено, що включення, що утворюються в сталі,

гальмують збільшення розміру зерна та не відбувається істотного збільшення розмірів (рис. 6.20–6.21).

Крім того, фіксували зменшення розмірів та об'ємної частки включень оксидів, нітридів та складних карбідів в сталі марки К1 (рис. 6.19).

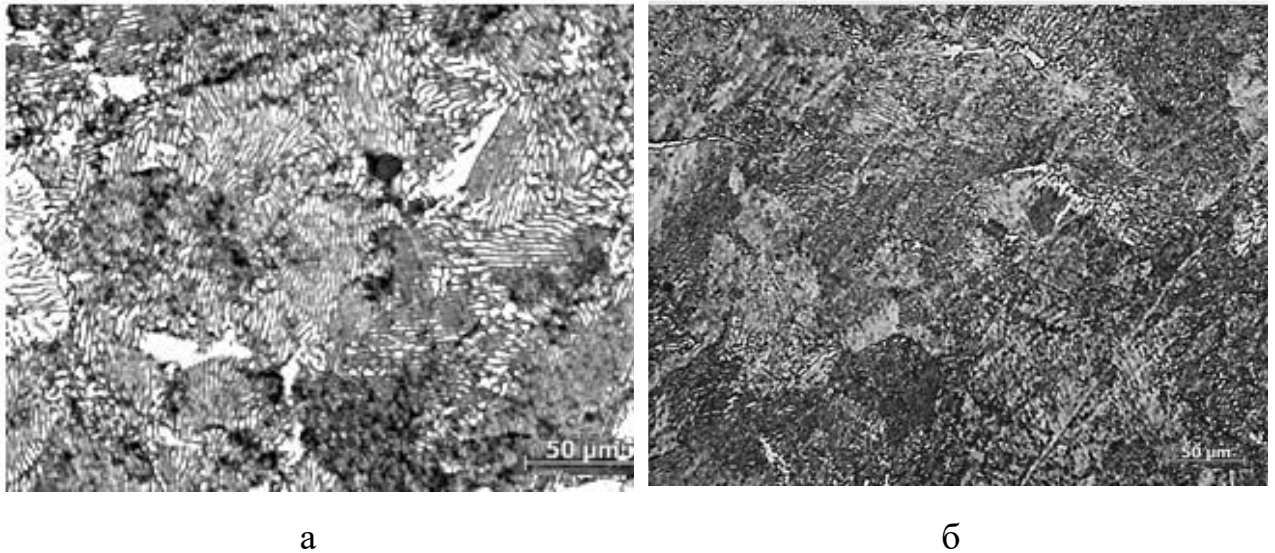


Рисунок 6.20 – Мікроструктура дослідних сталей після ГПД: марки Т (а), марки К2 (б), $\times 1000$

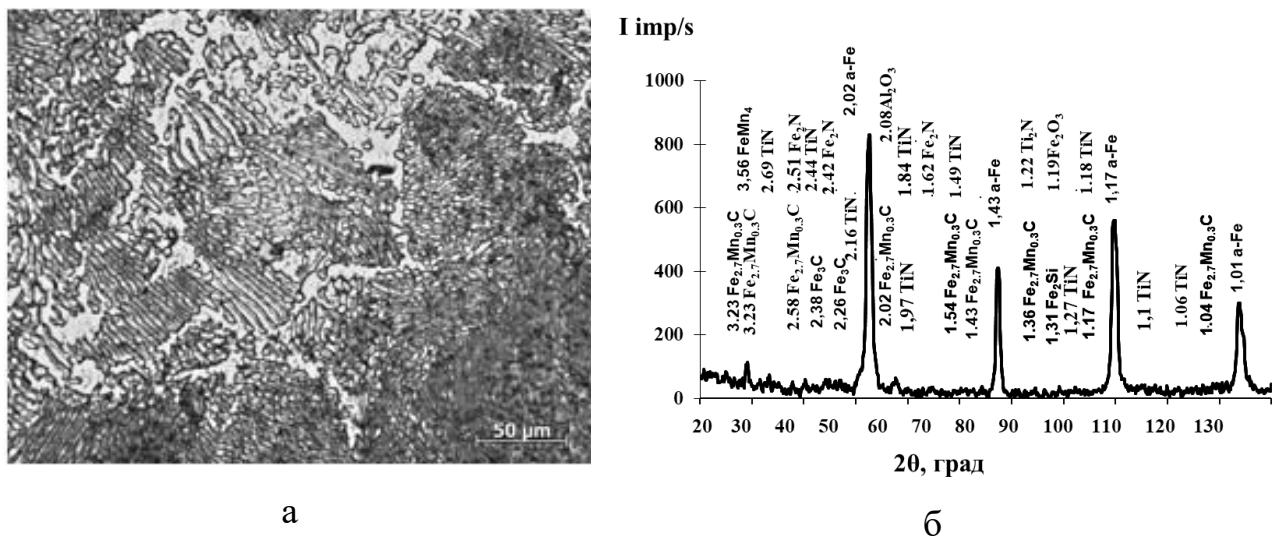


Рисунок 6.21 – Мікроструктура (а) дослідних сталей марки К1 після ГПД та дифрактограма (б)

Таким чином, тугоплавкі включення в сталі призводять до гальмування зростання зерен при витримці сталі при високих температурах (1260 ± 10 °С).

Після гарячої пластичної деформації (ГПД) сплавів у фериті спостерігали до 1,15 % ат. марганцю, 1,5 % ат. кремнію, 0,6 % ат. титану, 0,034 % ат. вуглецю.

Для сталі марки К, мікролегованої комплексом алюміній та азот після ГПД та витримки протягом 20 хв, спостерігали збільшення включень меншого розміру. Порівняння вмісту елементів в фериті сталі після лиття та гарячої пластичної деформації показало, що після ГПД спостерігали зменшення вмісту марганцю та титану.

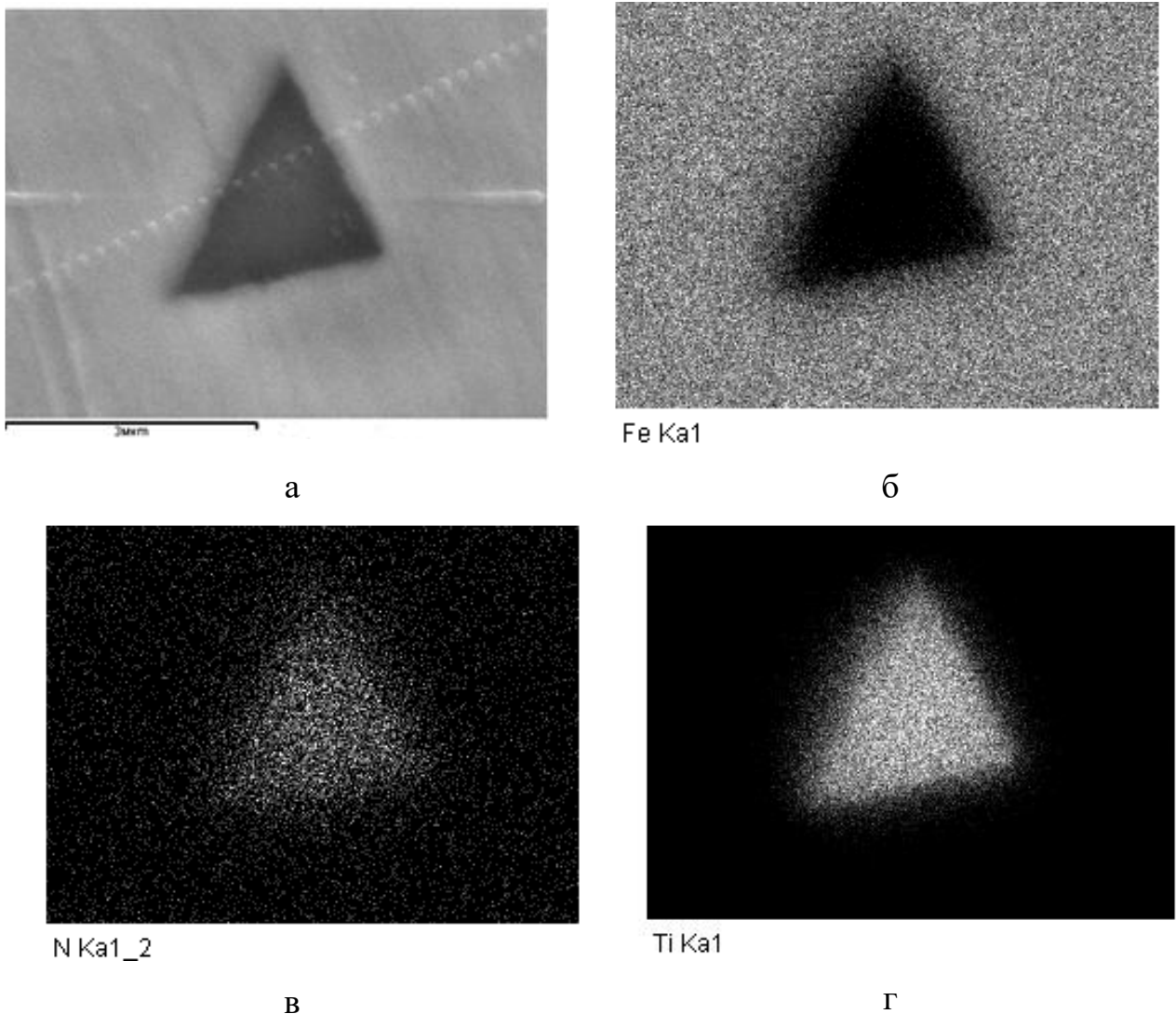


Рисунок 6.22 – Нітрид титану (а) та картограма розподілу хімічних елементів (б – Fe, в – N, г –Ti) сталі марки К1

Зміна вмісту заліза в багатошаровому включенні від 4,2 % ат. до 10,8 % ат. вздовж перерізу шару (від внутрішньої зони до краю) після витримки свідчить

про те, що в цьому включенні спостерігається мікросегрегація заліза. Отриманий результат можна пояснити тим, що карбіди металів мають меншу стійкість (температурну, хімічну та інші) у порівнянні з нітридами титану, тому вони можуть розчинятись після повного циклу обробки [235].

В мікроструктурі сталі, також були виявлені окремі включення нітридів – $(\text{Ti}, \text{Fe})\text{N}$, $(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{N}$ та $(\text{Ti}, \text{Fe})_3\text{N}$. Після гарячої пластичної деформації (ГПД) осаджуванням на 50 % при 1260 °С в центрі багатофазових включень сталі марки К1 спостерігали утворення нітриду $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$, оточеного нітридом титану $(\text{Ti}, \text{Fe})\text{N}$. Утворення в центрі багатофазового включення нітриду $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$ замість метастабільного оксиду $(\text{Al}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{N})_3$ можна пояснити тим, що під дією зовнішніх факторів – тиску та температури, відбувається розпад оксиду, що було показано в розділі на підставі результатів математичного моделювання стійкості оксиду (рис. 6.17). Для пояснення механізму утворення фаз при формуванні багатошарових включень розглянемо термодинамічні функції фаз, які приймають участь в їх утворенні.

В літературі відсутні дані щодо енергії Гіббса оксиду $(\text{Al}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{N})_3$, нітридів – $(\text{Ti}, \text{Fe})\text{N}$ та $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$. В даній роботі виконано порівняння енергій Гіббса фаз $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$ та $(\text{Ti}, \text{Fe})\text{N}$, для того, щоб визначити, утворення якої з фаз буде більш енергетично вигідним в сталі (рис. 6.23).

Для визначення енергії Гіббса фаз $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$ та $(\text{Ti}, \text{Fe})\text{N}$ використали рівняння (6.3). Температурна залежність енергії Гіббса фази:

$$(\text{Ti}, \text{Al})\text{N} - G_m^{(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}} = -47263,32 + 4,1T + 10^6 T^{-1},$$

$$(\text{Ti}, \text{Fe})\text{N} - G_m^{(\text{Ti}, \text{Fe})\text{N}} = -44243,48 + 1,6T + 10^6 T^{-1}.$$

На рис. 6.23 відображена залежність енергії Гіббса фаз від температури. Наразі в літературі наведені рівняння температурної залежності зміни енергії Гіббса нітридів титану (TiN): $\Delta G = -308,780 + 114,35 T$ [220],

$\Delta G = -156\,370,84 + 28,57341 T - 3,793552 T \ln T + 2,819792 T^2$ [236]. Енергія фази $(\text{Al}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{N})_3$ була отримана за формулою (6.4).

Відповідно до отриманих результатів, енергія Гіббса фази $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ буде меншою, ніж нітридів $(Ti, Al)N$ та $(Ti, Fe)N$ (рис. 6.23.)

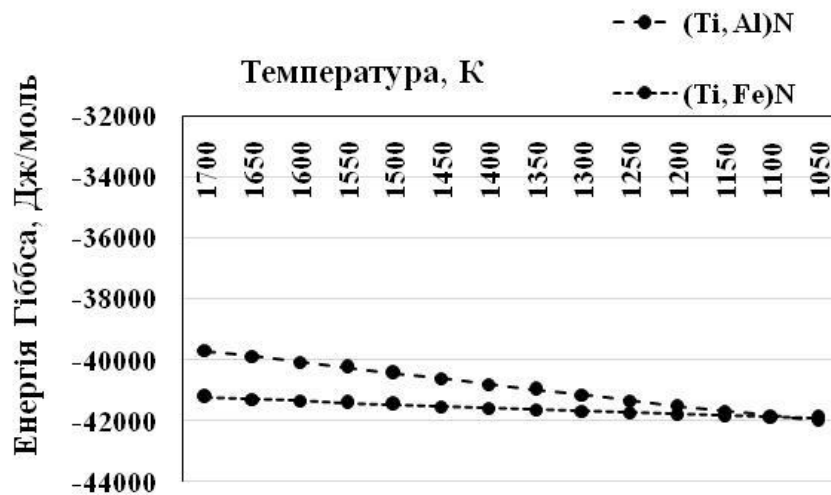


Рисунок 6.23 – Графік залежності енергії Гіббса фаз від температури

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що за певних зовнішніх умов можливе утворення в високотемпературній ділянці метастабільного оксиду $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, а потім фази $(Ti, Al)N$. Фаза $(Ti, Fe)N$ має більшу енергію, тобто вона буде вторинною при кристалізації сталі, що узгоджується з отриманими експериментальними результатами. Крім того, з рис. 6.23 видно, що при низьких температурах енергії фаз $(Ti, Al)N$ та $(Ti, Fe)N$ збігаються, це означає, що вони можуть співіснувати. Після ГПД при температурі $1260^{\circ}C$ та подальшої теплової дії (ТО) при температурі $850^{\circ}C$ в мікроструктурі залишаються мікролеговані нітриди титану TiN , леговані кремнієм 0,5 % ат., марганцем до 1,0 % (ат.), алюмінієм до 1,5 % ат. (рис. 6.24). Окрім цього, були зафіксовані виділення вторинних нітридів титану $(Ti, Fe)N$ та включення карбонітридів титану: $(Ti, Fe)(NC)$, $(Ti, Fe)_2(NC)$, леговані марганцем до 1,3 % ат., кремнієм 1,0 % ат., алюмінієм 1,0 % ат.; $(Ti, Fe)(NC)$, легованого марганцем до 0,5 % ат., кремнієм 1,0 % ат. (рис. 6.24.). В мікроструктурі не виявлені фаза $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, чи будь-які інші оксиди.

Термічна обробка сталей при температурі $850^{\circ}C$ призвела до того, що у фериті спостерігали незначне зменшення вмісту легуючих елементів: марганцю

до 1,1 % ат., кремнію до 1,0 % ат., (ат.) титану 0,3 % ат., 0,022 % ат. вуглецю, у порівнянні з литим станом та після ГПД.

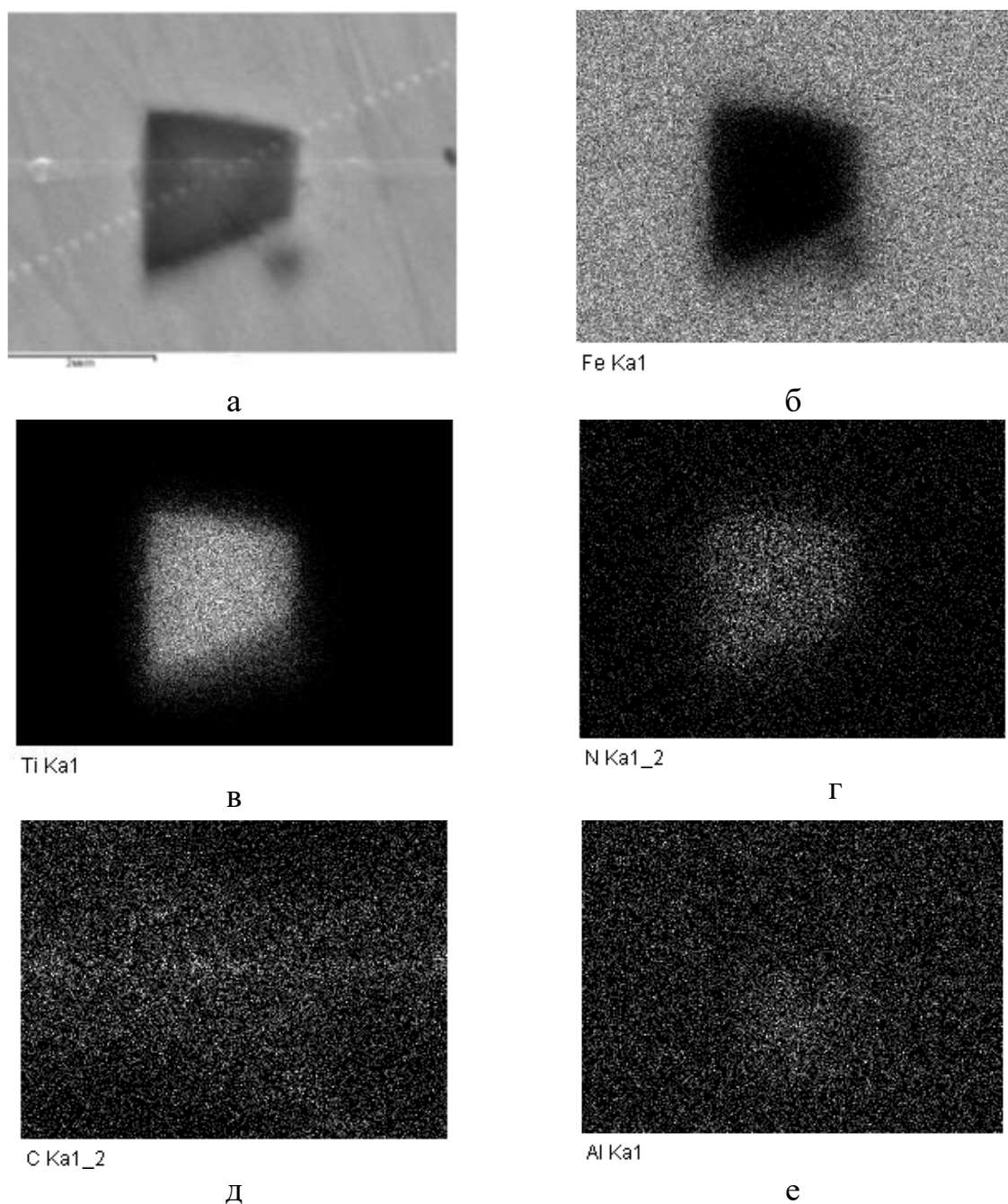


Рисунок 6.24 – Мікроструктура багатофазного включення (а) та картограма розподілу хімічних елементів (б – Fe, в – Ti, г – N, д – C, е – Al) в сталі марки K1

Утворення дрібнодисперсних включень нітрідів та карбонітрідів в результаті деформаційного та термічного оброблення сталі K1, збіднення α -Fe та

цементиту легуючими елементами, у порівнянні з литим станом сприяє збільшенню пластичності та твердості сталі. Таким чином, в даній роботі показано, що при додатковому легуванні сталі марки К титаном, алюмінієм та азотом при кристалізації сталі відбувається утворення метастабільних оксидів (рис. 6.24). Часто при виготовленні виробів відповідного призначення застосовують термічну обробку. Для впливу на механічні властивості сталі виконують зміцнюючу термічну обробку: нагрів до температури 850 °С, тривалість витримки та умов охолодження. В лабораторних умовах сталь підлягала охолодженню стиснутим повітрям та водо-повітряною сумішшю з фіксацією кривих охолодження. Були використані швидкості охолодження – 1,5–12,5 °С/с. При охолодженні стиснутим повітрям середня швидкість охолодження складає 4,5 °С/с, а при охолодженні водо-повітряною сумішшю – 11,0 °С/с.

На рис. 6.25–6.28 представлено мікроструктуру сталей К1 та К2 після охолодження з різними швидкостями. Збільшення твердості спостерігали після охолодження з більш високою швидкістю, у водо-повітряній суміші.

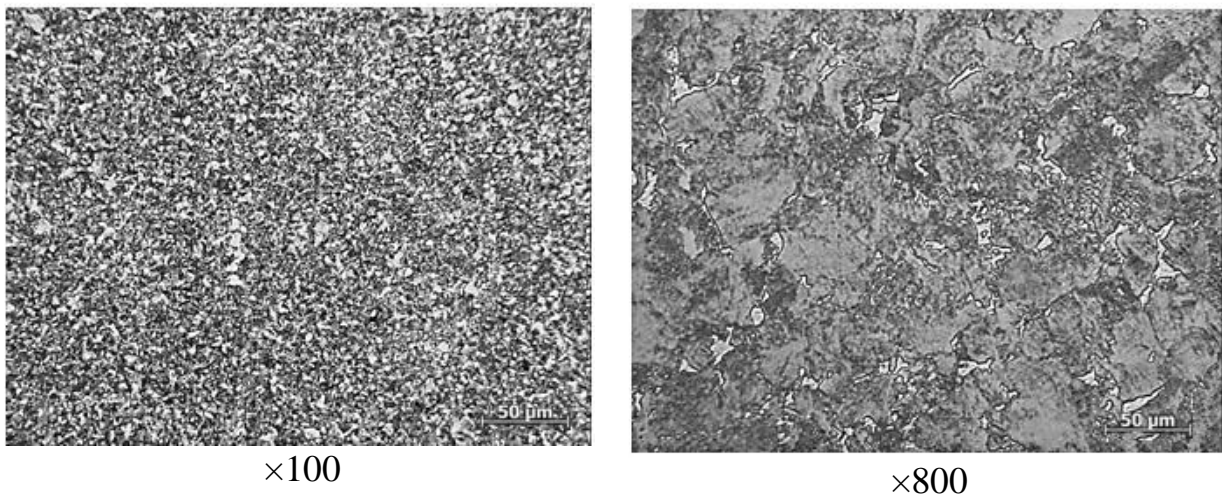
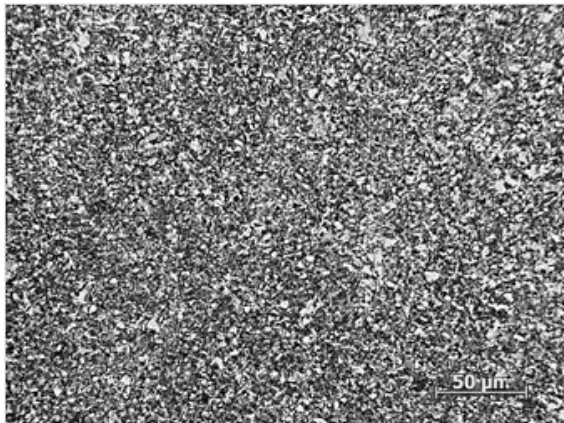


Рисунок 6.25 – Мікроструктура дослідної сталі К2 після охолодження з середньою швидкістю 4,5 °С/с

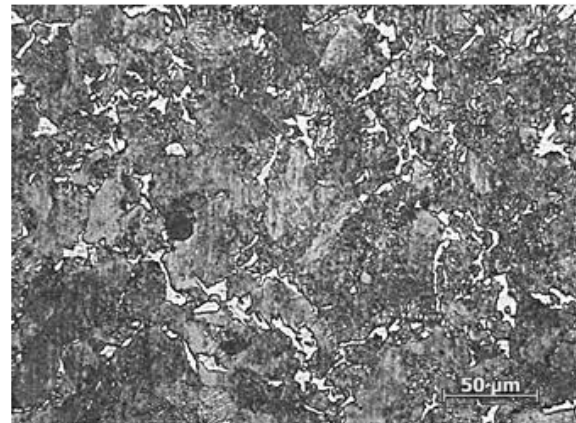
Як видно з рис. 6.25–6.26, мікроструктура сталей представлена перлітно-феритною сумішшю. Як видно з рис. 6.24, сталь марки К2 має вищі показники твердості, ніж сталь марки К1, що можна пояснити збільшенням ділянок гартівних структур (рис. 6.26–6.29).

Наявність окремих ділянок з загартованими структурами в мікроструктурі сталі можна пояснити хімічною неоднорідністю, оскільки вони не мають періодичності.

Встановлено, що в сталі марки К2 після ТО твердість вища за твердість сталі марки К1, що можна пояснити більшою дисперсністю фаз.

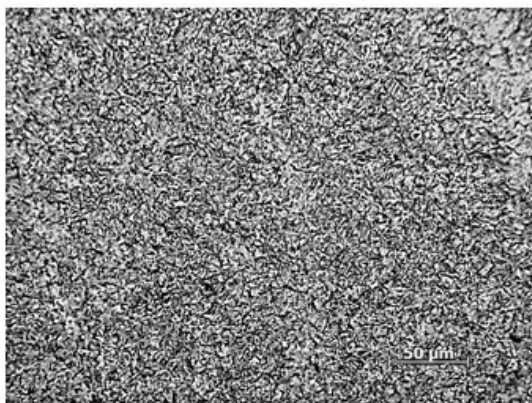


×100

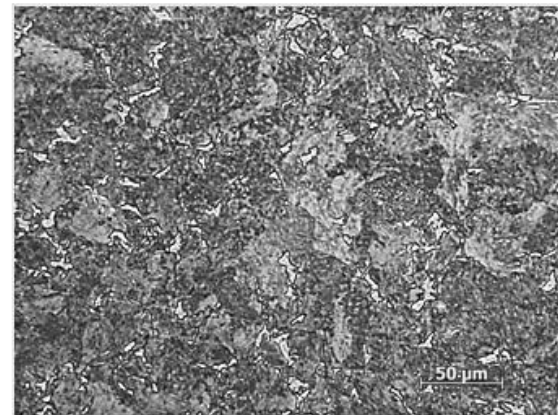


×800

Рисунок 6.26 – Мікроструктура дослідної сталі К1 після охолодження з середньою швидкістю 4,5 °C/c



×100



×800

Рисунок 6.27 – Мікроструктура дослідної сталі К2 після охолодження з середньою швидкістю 11,0 °C/c

На рис. 6.29 наведено мікроструктуру дослідних сталей після відпуску при температурі 550 °C протягом 2 годин. Як відомо, для зняття надлишкових

напружень необхідно виконати відпуск після локального прискореного охолодження виробів складної геометрії.

Відпуск виконували за режимом, що відповідає прийнятій технології: температура витримки 500 °C протягом 2 годин (рис. 6.29).

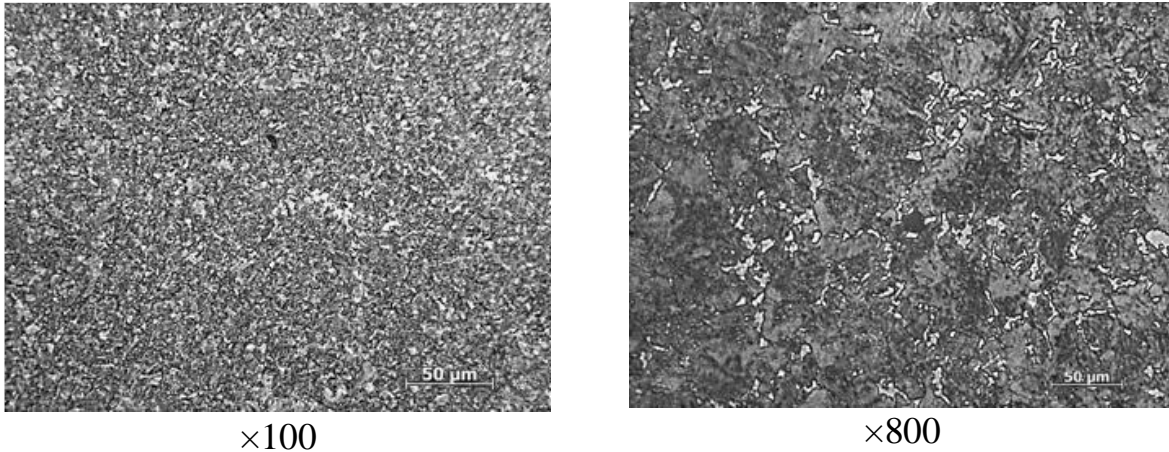


Рисунок 6.28 – Мікроструктура дослідної сталі K1 після охолодження з середньою швидкістю 11,0 °C/c

Результати твердості дослідних сталей після охолодження зі швидкостями 4,5 °C/c та 11,0 °C/c наведені на рис. 6.30.

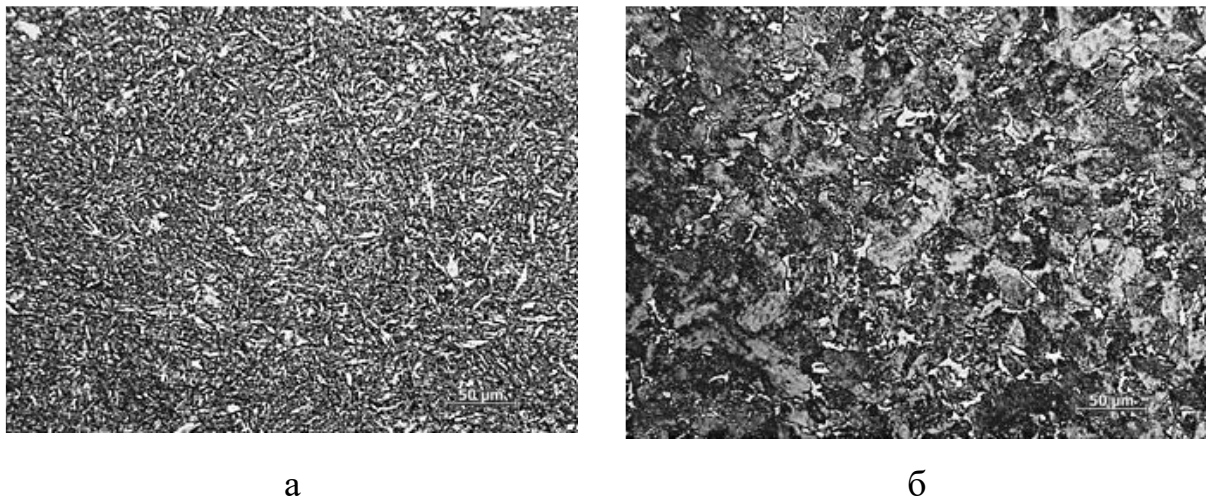


Рисунок 6.29 – Мікроструктура сталей після відпуску при температурі 550°C (2 год.): а) K2, б) K1

Порівняння твердості зразків сталей, наведених на рис. 6.27, показують, що твердість для сталі K1 майже не змінилась, а для сталі марки K2 стала меншою за рахунок перетворень в сталі.

В результаті проведених досліджень було встановлено режим термічного зміцнення: нагрів до 850 °С, витримка протягом 30 хвилин, охолодження зі швидкістю 11,0 °С/с та відпуск при температурі 550 °С протягом 2 год, який забезпечив формування дрібнозернистої структури перліту з пластинчастою морфологією карбідів та рівномірним розподілом дисперсних тугоплавких часточок в сталі з мікролегуванням.

Зразки, оброблені за таким режимом, випробовували на розтяг та динамічний вигин (рис. 6.31). Виконано порівняльний аналіз механічних властивостей сталей марки Т, К, К2 та К1. Використання комплексного мікролегування сталі К алюмінієм та азотом призводить до збільшення показників границі міцності та плинності, пластичність до 10–15 % у порівнянні з показниками для сталі К1 та майже такі, як у сталі марки К.

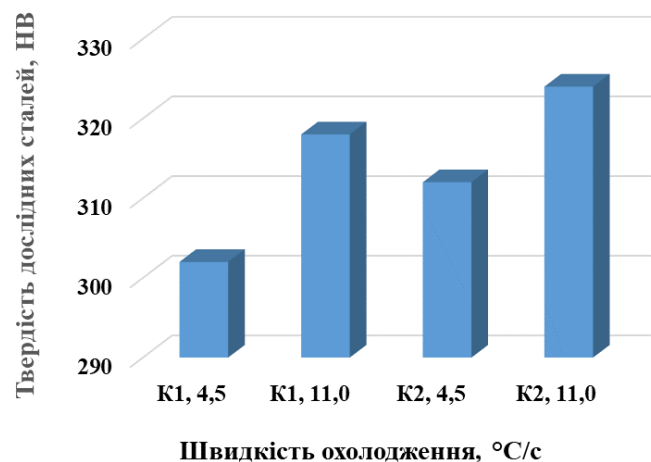
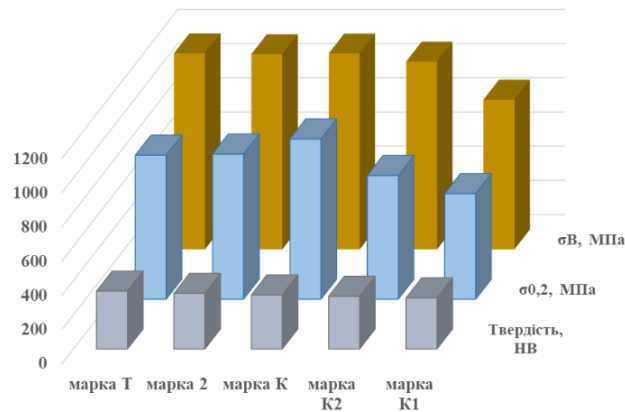


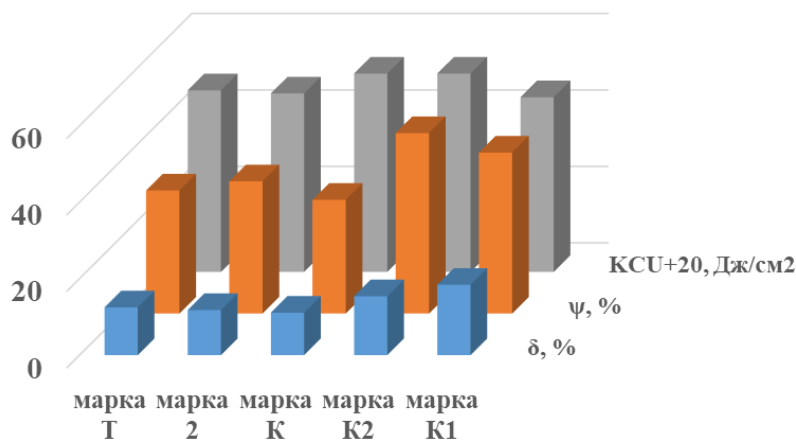
Рисунок 6.30 – Залежність твердості дослідних сталей К1 та К2 від швидкості охолодження

Досліджено експлуатаційні властивості дослідних сталей: стійкість до зношування і стійкість до утворення дефектів термічного походження. В даній роботі була визначена зносостійкість дослідних сталей (рис. 6.32). Отримані результати показали, що мікролегування дослідно-промислової сталі марки К комплексом алюміній та азот дає змогу підвищити весь комплекс механічних властивостей сталей більше, ніж при системі мікролегування титаном, азотом та

алюмінієм. Встановлено, що зносостійкість сталі з системою мікролегування – алюміній та азот – більше, ніж дослідно-промислової сталі марки К та сталі марки Т, та сталі марки К, мікролегованою алюмінієм, титаном та азотом (рис. 6.32).



а



б

Рисунок 6.31 – Механічні властивості дослідних сталей після повного циклу обробки

Показано позитивний вплив зміни хімічного складу сталей №16 (К2) та №11 (К1) на показники в'язкості та пластичності. Утворення дрібнодисперсних включень у результаті деформаційного та термічного оброблення сталей К1 та К2, збіднення α -Fe та цементиту легувальними елементами, порівняно з маркою сталі К, призвело до збільшення пластичності та твердості сталі. Виконано розробку хімічного складу і режимів термічної обробки конструкційних сталей з підвищеною стійкістю до зношування при підвищених навантаженнях. За

результатами досліджень, проведених в данній роботі, показано, що мікролегування титаном в поєднанні з комплексом алюміній-азот вуглецевих сталей ($C=0,50-0,65$ % мас.) з підвищеним вмістом марганцю та кремнію (К1) призводить до зниження механічних властивостей, збільшенню видів включень та мікросегрегації марганцю та кремнію, у порівнянні з сталями, мікролегованими комплексом алюміній-азот (К2).

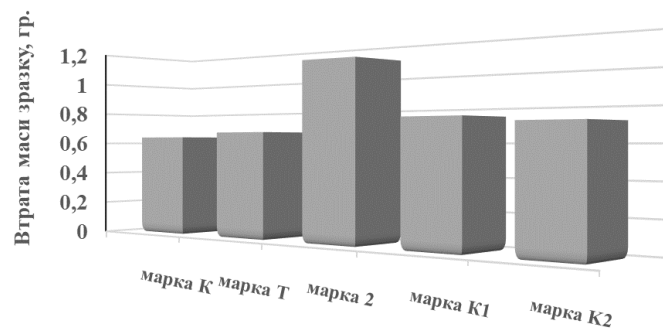


Рисунок 6.32 – Зносостійкість дослідних сталей

Таким чином, вуглецева сталь ($C=0,50-0,65$ % мас.) з підвищеним вмістом марганцю та кремнію та мікролегована комплексом алюміній-азот може бути рекомендована для використання у промисловості, зокрема, у якості колісної сталі.

6.2. Розробка термодинамічних параметрів кристалізації для отримання сталей з підвищеними механічними властивостями

Одним із ключових напрямків впливу на механічні властивості сталей є отримання в результаті термічної обробки сталей з дрібнодисперсною зернистою структурою та підвищеним ступенем дисперсності карбідів або інших включень, які будуть розташовані в зерні. На механічні властивості сплавів та сталей впливають центри кристалізації та первинні фази, послідовність фазових перетворень, закономірності формування структурних складових.

Як відомо, додаткове легування сталей алюмінієм сприяє утворенню оксидів, але як було показано в розділі 6.1, ці оксиди при додатковому легуванні

титаном та азотом метастабільні. Легування титаном та азотом сприяє формуванню нітридів та карбонітридів титану [230–237, 243]. В даному розділі проведено дослідження впливу хімічного складу та температури нагріву вище лінії ліквідусу на структуроутворення в сталях.

Дослідження проводили для двох марок сталей: К2 (К550) та К1 (К650), хімічний вміст елементів в яких наведений в табл. 2.4. Було виконано дослідження впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу до 200 °С та швидкості охолодження $10\text{--}10^4$ °С/с на структуроутворення в сталях. Виплавку сталей виконували в лабораторних умовах (рис. 6.33–6.35). Дослідні проби сталей К550 та К650 нагрівали на 50 ± 10 °С (до температури $T_H=1520\pm 10$ °С) та $145\text{--}155$ °С ($1620\text{--}1630$ °С) вище лінії ліквідусу та заливали в клиновидну ливарну форму. Умовно клини можна розділити на три частини, що мають різні швидкості охолодження – «широку», що має швидкість охолодження $\sim 10^2$ °С/с, «середню» $\sim 10^3$ °С/с та «тонку» $\sim 10^4$ °С/с. В роботі виконано дослідження впливу термодинамічних факторів (температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження) на розподіл неметалевих включень у дослідних сталях (рис. 6.33–6.35).

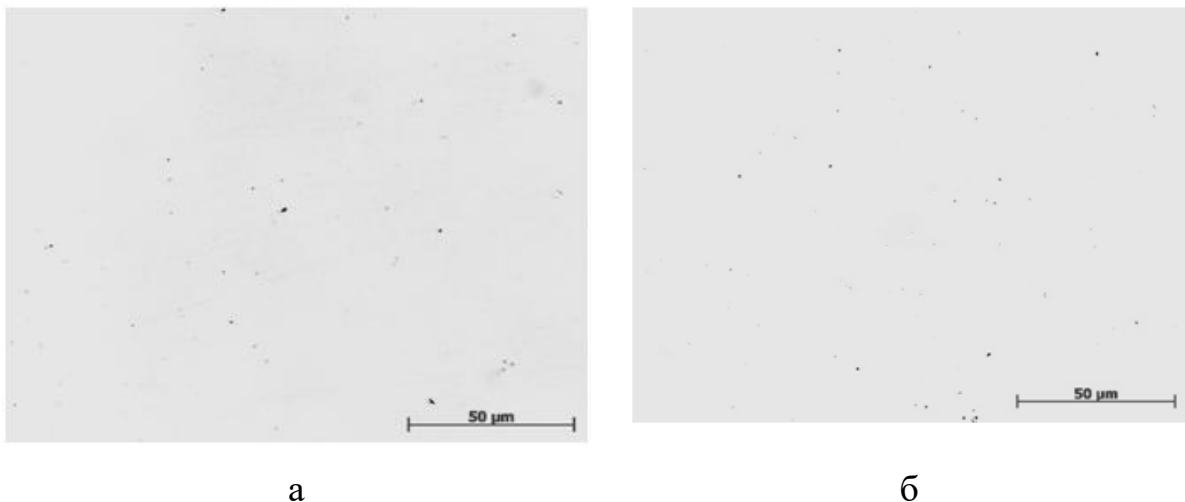


Рисунок 6.33 – Неметалеві включення в дослідній сталі №К550 (К2) після нагріву до температури 1550 °С та подальшого охолодження зі швидкостями: а) 10^2 °С/с; б) 10^4 °С/с, $\times 800$

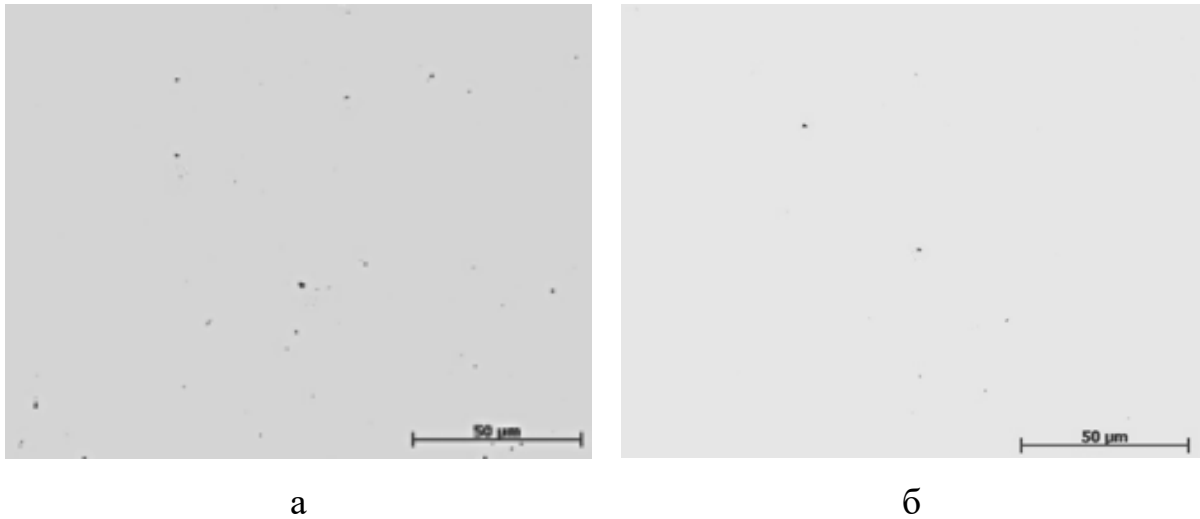


Рисунок 6.34 – Неметалеві включення в дослідній сталі №К 550 (К2) після нагріву до температури 1650 °С та подальшого охолодження зі швидкостями: а) 10^2 °С/с; б) 10^4 °С/с, $\times 800$

Кількість неметалевих включень є незначно більшою для частини клину, яка має швидкість охолодження 10^2 °С/с (рис. 6.33, а) по відношенню до частини клину, що має швидкість охолодження $\sim 10^4$ °С/с (рис. 6.33, б).

На рис. 6.34 наведений розподіл неметалевих включень у зразку №К550 (К2) після нагріву на 50 °С вище лінії ліквідусу (1520–1530 °С), а на рис. 6.33 – після нагріву на 150 °С (1620–1630 °С) вище лінії ліквідусу та подальшого охолодження зі швидкостями $\sim 10^2$ – 10^4 °С/с.

В сталі К1 вміст точкових неметалевих включень в обох зразках не перевищує 0,5 бали, поодиноких сульфідів та оксидів марганцю глобулярної форми – 1,0 бал.

Збільшення температури нагріву не сприяє збільшенню кількості неметалевих включень (рис. 6.35). Дослідження впливу термкінетичних факторів на утворення неметалевих включень в дослідних сталях показали, що в сталі №К 650 (К1) після нагріву на 150 °С вище лінії ліквідусу та при всіх швидкостях охолодження (10 – 10^4 °С/с) не спостерігали утворення багат шарових включень (рис. 6.36). Слід зазначити, що марганець має більшу

схильність до утворення оксидів марганцю, ніж залізо та кремній [37]. Зустрічаються поодинокі включення оксидів алюмінію, нітридів титану та заліза.

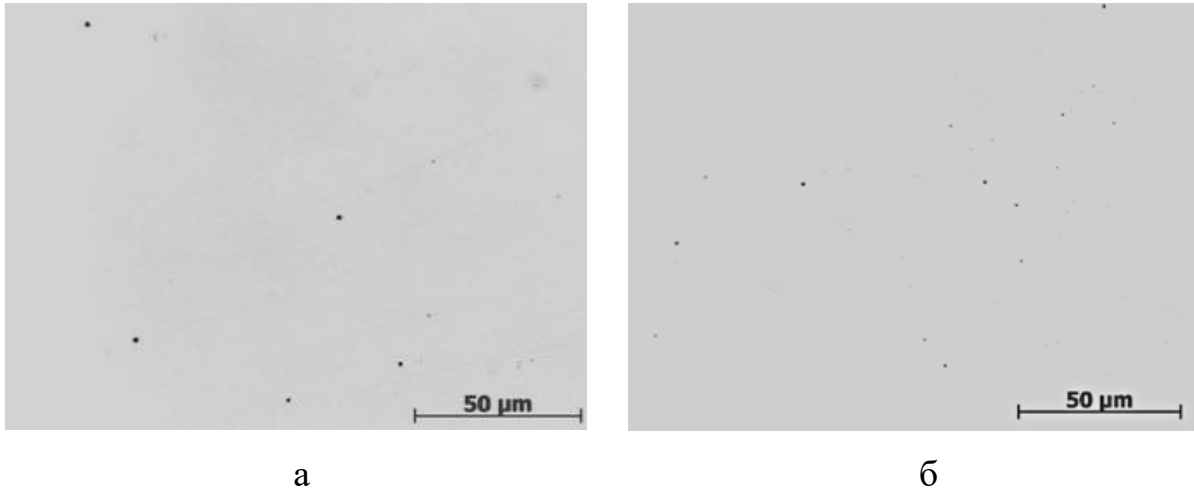


Рисунок 6.35 – Неметалеві включення в дослідній сталі №K650 (K1) після нагріву до температури 1550 °С та подальшого охолодження зі швидкостями: а) 10^2 °С/с, б) 10^4 °С/с, $\times 800$

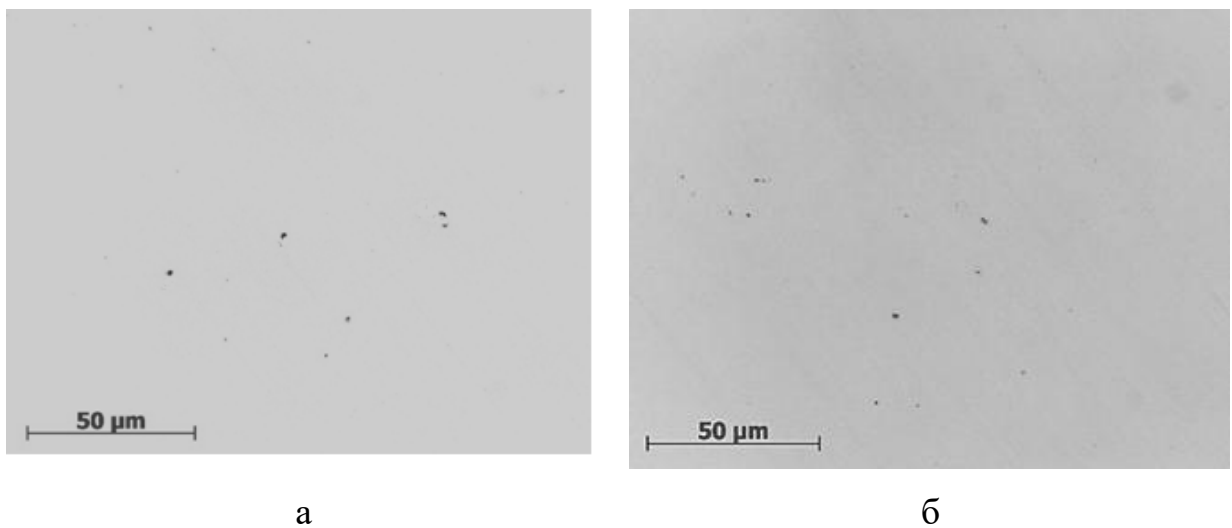
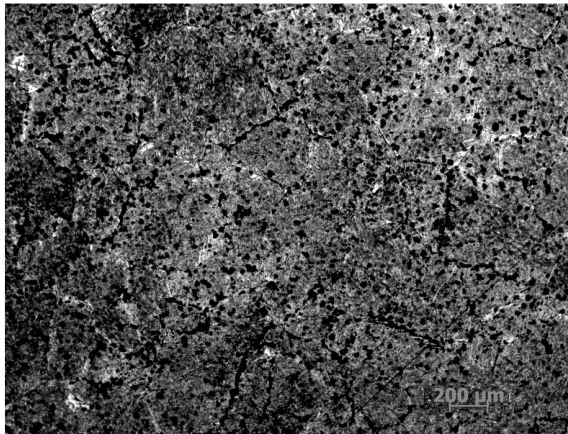


Рисунок 6.36 – Неметалеві включення в дослідній сталі №K 650 (K1) після нагріву до температури 1650 °С та подальшого охолодження зі швидкостями: а) 10^2 °С/с, б) 10^4 °С/с, $\times 800$

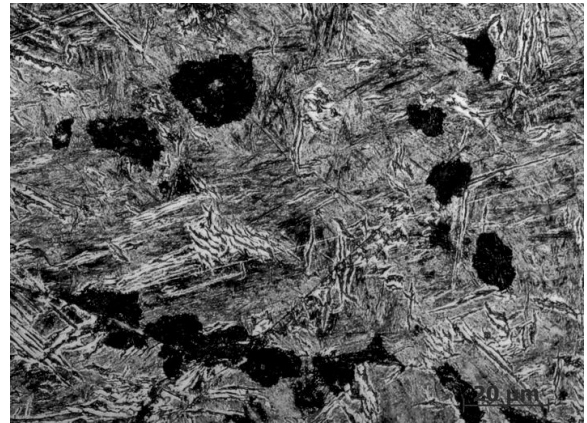
Нагрів сталі №K550 (K2) до температури 1550 °С та подальше охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с призводить до утворення трооститу по границях колишніх аустенітних зерен. В структурі дослідної сталі № K550 (K2) після нагріву до

температури 1550 °С та подальшого охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с в мартенситі спостерігали окремі ділянки верхнього бейніту (рис. 6.37). Мартенсит має рейкову морфологію та спостерігається зменшення ділянок трооститу.

Центрами зародження трооститу в об'ємі зерна є неметалеві включення та, частково, границі зерен (рис. 6.36).



×100



×1000

Рисунок 6.37 – Мікроструктура дослідної сталі № K550 (K2) після нагріву до температури 1550 °С та подальшого охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с

Збільшення швидкості охолодження до 10^3 °С/с призводить до подальшого зменшення розмірів зерна (рис. 6.38).

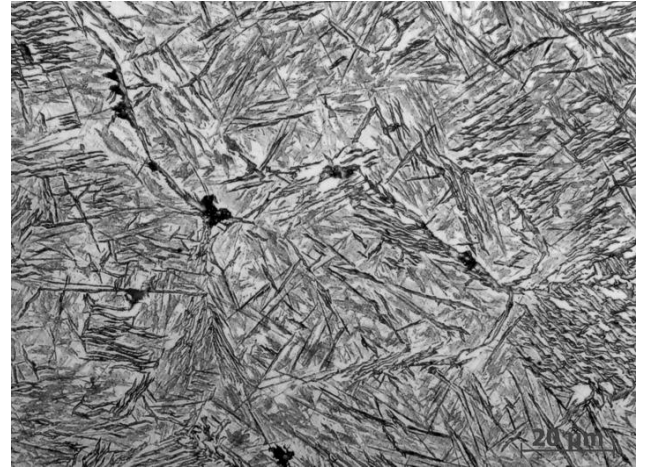
При швидкості охолодження злитка сталі №K550 (K2) 10^4 °С/с відбувається утворення більш однорідної структури, яка представлена мартенситом з рейковою морфологією та спостерігається зменшення ділянок верхнього бейніту (рис. 6.37). Мікроструктура зразків сталі марки K2 при охолодженні зі швидкістю 10^4 °С/с стає більш однорідною, зменшується різнозернистість зерен. Вона містить голчастий бейніт та мартенсит. Утворення трооститу за цих умов обробки сталі не відбувається. При збільшенні швидкості охолодження відбувається зменшення розмірів включень та їх розташування стало більш однорідним за перерізом шліфа злитків (рис. 6.39).

Мікроструктура зразків № K550 (K2) при нагріві на 150 °С вище температури ліквідусу та охолодженні зі швидкістю 10^2 °С/с стає більш однорідною і містить голчастий бейніт, троостит та мартенсит (рис. 6.38).

Слід зазначити, що збільшення температури нагріву сталі № K550 (K2) на 150 °С вище лінії ліквідусу сприяє утворенню більш однорідної мікроструктури сталі, більш рівномірному розподілу трооститу в об'ємі зерна та зменшенню розміру зерен (рис. 6.39).

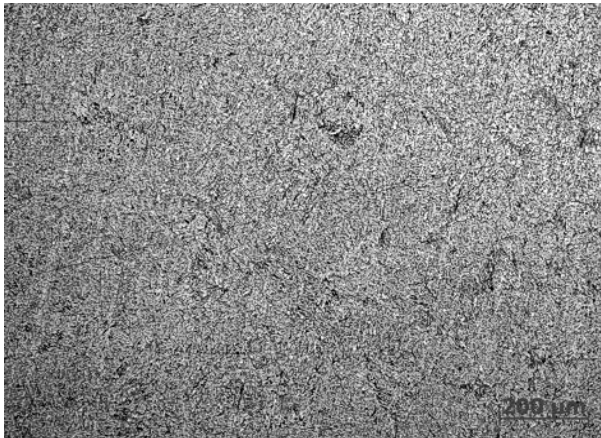


×100



×1000

Рисунок 6.38 – Мікроструктура дослідної сталі № K550 (K2) після нагріву до температури 1550 °С та подальшого охолодження зі швидкістю 10³ °С/с



×100



×1000

Рисунок 6.39 – Мікроструктура дослідної сталі № K550 (K2) після нагріву до температури 1550 °С та подальшого охолодження зі швидкістю 10⁴ °С/с

Максимальна швидкість охолодження ($\sim 10^4$ °С/с) злитку сталі K2 призводить до формування мартенситу з голчастою морфологією, та спостерігається зменшення різнозернистості зерен (рис. 6.39).

На рис. 6.40–6.42 представлені результати впливу температури нагріву на ~ 150 °C вище лінії ліквідусу 1650 °C та подальшого охолодження зі швидкістю 10 – 10^4 °C/c. Нагрів сталей K2 вище температури ліквідусу на 150 ± 10 °C призводить до утворення зерен, що мають 8–9 номер, а окремі – 7 номер. При отриманні зразків стандартним методом відбувається утворення зерен, що мають 7–5 номер (розділ 6.1). Збільшення температури додаткового нагріву вище лінії ліквідусу до 1620 – 1630 °C сталі № K550 (K2) та швидкості охолодження до 10^2 °C/c сприяє утворенню зерна меншого розміру у порівнянні з заготовками, що мали меншу температуру нагріву (1520 – 1530 °C) (рис. 6.40).

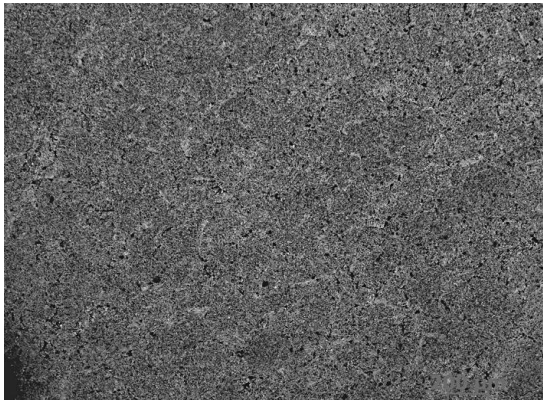
Троостит є розташованим не тільки по границях зерен, а й в об'ємі зерна. На дифрактограмі сталі K2 зменшилась кількість ліній фаз – оксидів – Al_2O_3 , MnO , фаз – $MnSi$ та сульфїду – MnS у порівнянні зі складом сталі після лиття (рис. 6.39, г, рис. 6.10, г).

При швидкості охолодження до 10^3 °C/c спостерігається зменшення різнозернистості зерен та об'ємної частки трооститу в мікроструктурі заготовки сталі № K 550 (K2) (рис. 6.40).

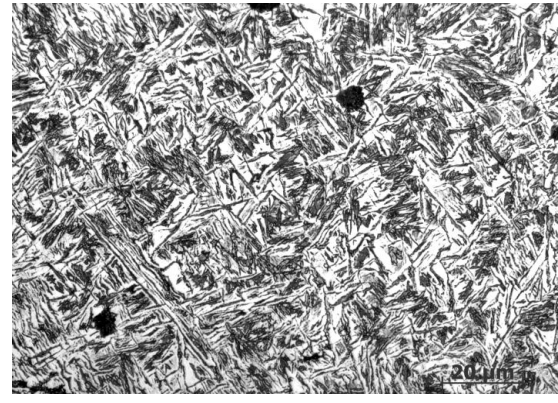
Троостит розподілений більш рівномірно та розташований, переважно, в об'ємі зерна (рис. 6.40). Мікроструктура сталі стає більш однорідною.

Нагрів зразку сталі K2 до температури 1650 °C та охолодження зі швидкістю $\sim 10^4$ °C/c сприяє утворенню мартенситу та трооститу, об'ємна частка якого зменшується у порівнянні з злитком № K650 (K1, нагрітим до 1650 °C за тих же умов отримання) (рис. 6.42). В даній роботі було виконане дослідження структурних складових сталі марки № 650 (K1), додатково легованої алюмінієм, титаном та азотом після нагріву сталі до температур 1550 °C та 1650 °C та охолодження зі швидкостями 10^2 – 10^4 °C/c (рис. 6.41–6.48).

Додаткове мікролегування комплексом алюміній–титан–азот сталі марки K (сталь №650 (K1)) сприяє зменшенню розмірів зерна після охолодження сталі зі швидкістю 10^2 °C/c, порівняно з зразками сталі № K650 (K2) за тих же умов отримання зразків (рис. 6.43)

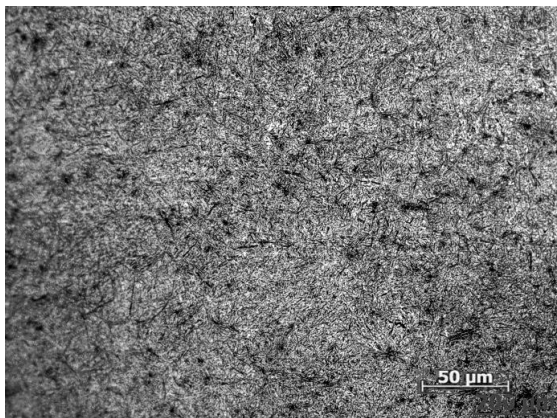


×100



×1000

Рис. 6.41. Мікроструктура дослідної сталі № K550 (K2) після нагріву до температури 1650 °С та подальшого охолодження зі швидкістю 10^3 °С/с



×100



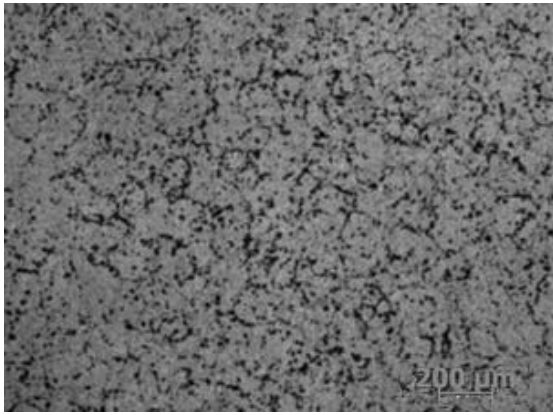
×1000

Рисунок 6.42 – Мікроструктура дослідної сталі № K550 (K2) після нагріву до температури 1650 °С та подальшого охолодження зі швидкістю $\sim 10^4$ °С/с

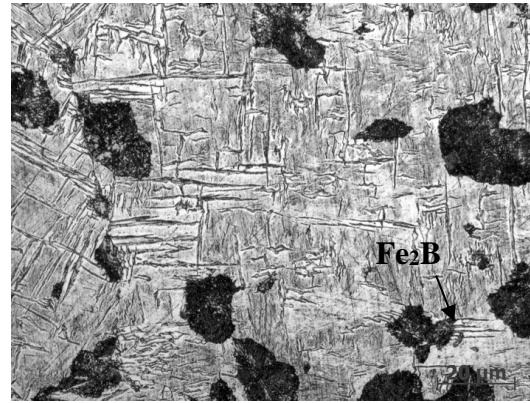
В мікроструктурі дослідної сталі №K650 K1 спостерігаються утворення дрібнодисперсних включень, рівномірно розподілених в зерні, які не є центрами зародження трооститу. Крім того, спостерігається утворення дрібних включень плоскогранної форми в дуже малій кількості.

Охолодження зразків зі швидкістю 10^3 °С/с призводить до зменшення об'ємної частки трооститу, у порівнянні зі зразками з меншою швидкістю охолодження, та зменшення розмірів окремих включень (рис. 6.43). Максимальна швидкість охолодження (10^4 °С/с) сталі №K650 (K1) призводить до формування мартенситу з рейковою морфологією та зменшення

різномірності (рис. 6.43). Включення розмірами $< 2,0$ мкм розташовуються в об'ємі зерна мартенситу, який має тонке диференціювання та рейкову морфологію. Слід зазначити, що структура є більш однорідною, у порівнянні з меншими швидкостями охолодження.

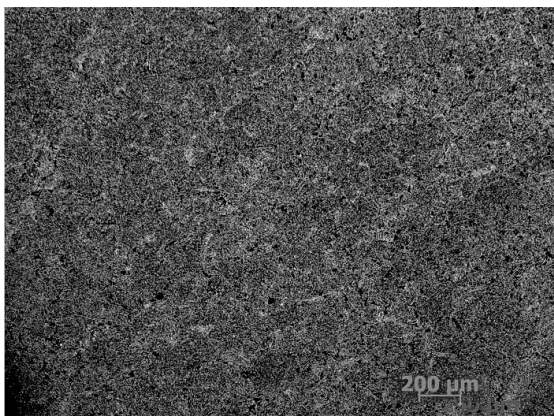


×100

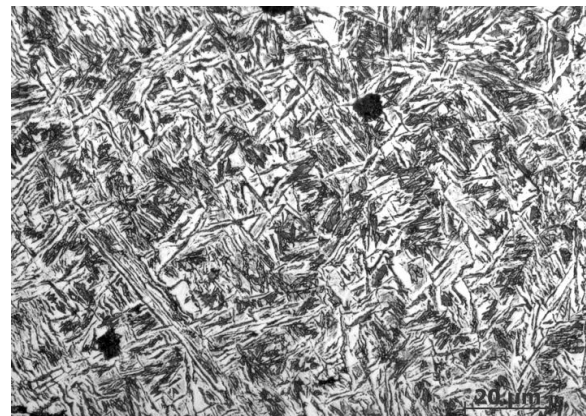


×1000

Рисунок 6.43 – Мікроструктура дослідної сталі №K550 (K1) після нагріву до температури 1550 °C та подальшого охолодження зі швидкістю 10^2 °C/c



×100

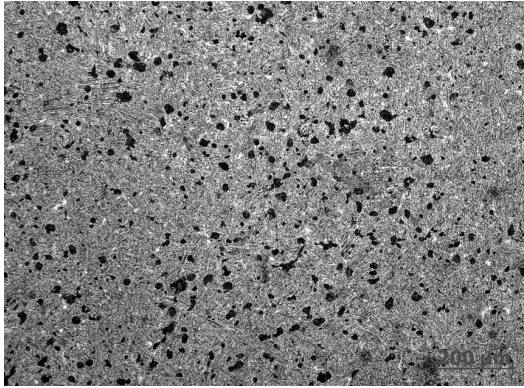


×1000

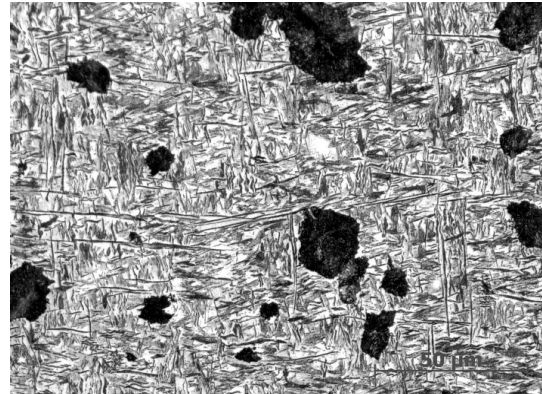
Рисунок 6.44 – Мікроструктура дослідної сталі №K650 K1 після нагріву до температури 1550 °C та подальшого охолодження зі швидкістю 10^3 °C/c

В мікроструктурі сталі (рис. 6.43–6.45) не утворюється багатошарових включень за всіх швидкостей охолодження, на відміну від литого стану (розділ 6.1). Нагрів сталі до температури 1650 °C (на 150 °C вище температури ліквідусу)

швидкості охолодження до 10^3 – 10^4 °C/c після додаткового нагріву сталі № К650 (К1) на 150 °C вище лінії ліквідусу призводить до подальшого зменшення розмірів структурних складових, розміру зерна (рис. 6.46–6.47).



×100

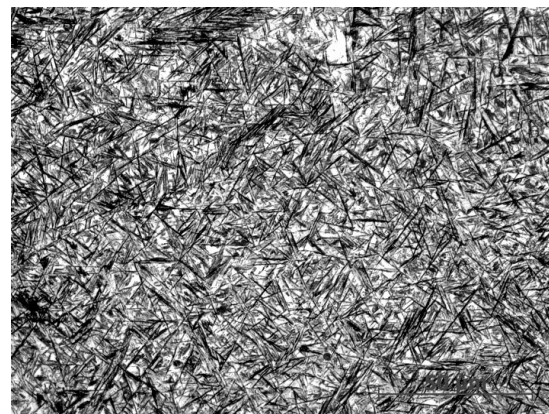


×1000

Рисунок 6.47 – Мікроструктура дослідної сталі №К650 К1 після нагріву до температури 1650 °C та подальшого охолодження зі швидкістю 10^3 °C/c



×100

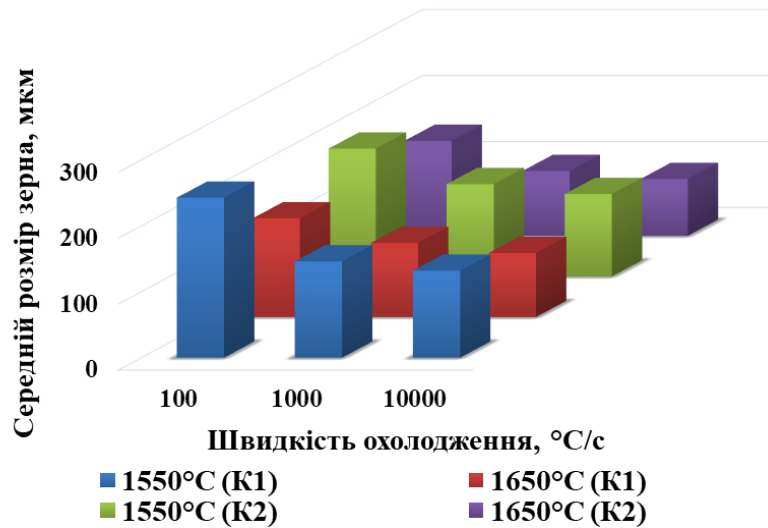


×1000

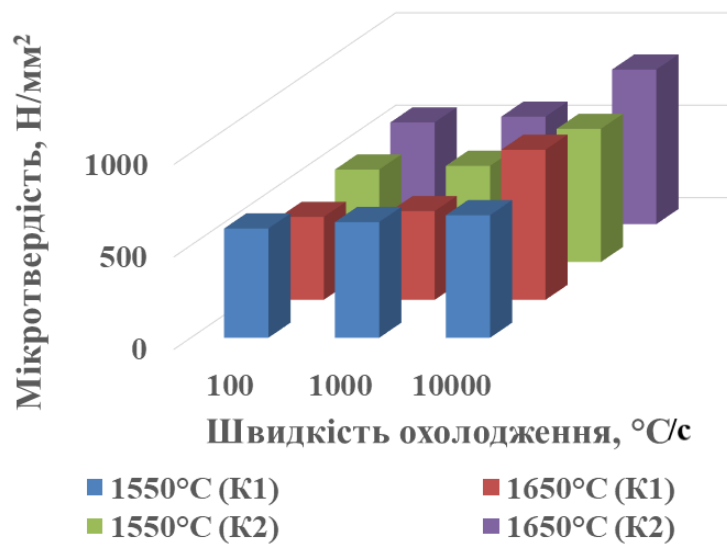
Рисунок 6.48 – Мікроструктура дослідної сталі №К650 К1 після нагріву до температури 1650 °C та подальшого охолодження зі швидкістю $\sim 10^4$ °C/c

Окремі включення плоскогранної форми (борид заліза Fe_2B) мали менший розмір ($< 2,0$ мкм) у порівнянні з включеннями у зразках, нагрітих до 1550 °C, та не приймають участі в утворенні трооститу. При нагріві сталі №К650 К1 вище температури ліквідусу на 50–150 °C відбувається утворення зерен з розміром 8–9 номер. При отриманні зразків стандартним методом утворюються зерна, які мають 7–5 номер (розділ 6.1).

На рис. 6.49, а наведено залежність розмірів зерен дослідних сталей від температури нагріву та швидкості охолодження.



а



б

Рисунок 6.49 – Залежність середнього розміру зерна (а) та мікротвердості (б) від швидкості охолодження при різних температурах нагріву сталі

Аналіз отриманих результатів показав, що використання нагріву сталі вище лінії ліквідусу на 150 °C сприяє утворенню більш однорідної структури з меншим розміром зерен (розмір зерен зменшився у 3–4 рази у порівнянні зі зразками без такого нагріву вище лінії ліквідусу) та більш рівномірним розподілом включень

– частково по границям зерен, та в об'ємі зерна, що сприяє покращенню механічних властивостей.

Таким чином, нагрів сталей з системою мікролегування алюміній та азот вище лінії ліквідусу на 150 °С сприяє утворенню більш однорідної структури, до якої входять структури з більш тонким диференціюванням та дрібнодисперсними включеннями. Додатковий нагрів дослідних сталей вище лінії ліквідусу забезпечує підвищення дисперсності структури з рівномірним розподілом дисперсних тугоплавких часточок.

Всі отримані параметри структури – зменшення різнозернистості зерен, утворення зерен з 8–7 номером, дрібнодисперсність та рівномірний розподіл включень в об'ємі зерна – сприяють підвищенню механічних властивостей. Слід зазначити, що при такій термодинамічній дії (нагріві на 150 °С вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкостями до 10⁴ °С/с) сталі К1 не спостерігали утворення багатошарових включень. Результати металографічного аналізу (рис. 6.49, б) показали зміну мікротвердості за довжиною клинів зі сталей (К2) та (К1), причому мікротвердість клинів зі сталі (К1) після нагріву на 50 °С вище лінії ліквідусу більша за мікротвердість клинів зі сталі К2.

Однак, при температурі нагріву до 150 °С вище лінії ліквідусу відбувається збільшення мікротвердості за всією довжиною клинів для обох сталей (табл. 6.4).

Таблиця 6.4 – Механічні властивості залишків металу у литому стані після нагріву до 1665 °С

Плавка	Границя міцності, МПа	Границя плинності МПа	Відносне видовження, %	Відносне звуження, %
К	906,2	587,9	14,6	32,9
К2	889,2	562,3	19,5	39,2
К1	874,7	561,2	19,1	38,8

Для сталі К1 середня мікротвердість вище в 1,2 рази у порівнянні з мікротвердістю сталі К2, що можна пояснити збільшенням об'ємної частки гартівних структур та дисперсних включень у сталі К1. Виконано порівняння механічних властивостей сталі без додаткового нагріву (табл. 6.2) та після нагріву вище лінії ліквідусу (табл. 6.4). В результаті нагріву сталей К1 та К2 на 150 °С вище лінії ліквідусу міцність та в'язкість сталей збільшилась: границя міцності на 10–15 %, границя плинності до 30–35 %, пластичність до 20–35 % у порівнянні з показниками сталей отриманих за стандартних технологічних умов (табл. 6.4).

Практичне значення отриманих результатів полягає у встановленні, що додаткове мікролегування сталі марки «К» алюмінієм та азотом підвищує ударну в'язкість та пластичність, призводить до зменшення розмірів зерна на 15–17 % у порівнянні зі сталями марок: 2, Т та К без такого мікролегування. Цей структурний параметр позитивно впливає на механічні властивості залізничних коліс, а саме, в'язкість руйнування та підвищує в цілому експлуатаційну надійність цих виробів. Результати дисертації можуть бути використані на виробництві: сталь К2 може бути використана при виробництві залізничних коліс в умовах «ІНТЕРПАЙП НТЗ».

6.3. Висновки до розділу 6

1. Виконано порівняльний аналіз структури сталей марки Т, 2, К, К2 та К1. Встановлено, що після лиття в структурі дослідної сталі К2 присутні фази: оксиди Al_2O_3 , MnO ; фази $MnSi$, $FeMnSi$; сульфід MnS , складний карбід $Fe_{2,7}Mn_{0,3}C$. В сталі К1 спостерігається утворення багатошарових включень, в центральній частині яких розташований оксид алюмінію $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, оточений нітридом титану $(Ti_{0,3} Fe_{0,2})(N_{0,3} C_{0,2})$.
2. Вперше виконано порівняння енергій Гіббса та стійкості фаз Al_2O_3 та $(Al, Ti)_2(O, N)_3$. Встановлено, що більш енергетично вигідним в сплаві є утворення оксиду $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, який втрачає термодинамічну стійкість при

температурі 1150 °С, що показує, що термо-деформаційну обробку треба виконувати при температурі, не нижчій за 1150 °С.

3. Розрахунки розчинності хімічних елементів із застосуванням квазіхімічного методу показали, що в α -залізі може розчинитись до 0,016 % ат. вуглецю, марганцю – до 1,3 % ат., кремнію – 1,0 % ат. та титану – до 0.5% ат.

4. Показано, що після охолодження стиснутим повітрям дослідних сталей К1 та К2 від температури 850±10°С з середньою швидкістю охолодження 11,0 °С/с та наступного відпуску при 550±10 °С протягом 2 годин формується дисперсна ферито-перлітна структура, яка зміцнена дисперсними включеннями з високим комплексом механічних властивостей.

5. Показано, що дослідні сталі К1 та К2 мають меншу на 20–30% зону структурних змін, у порівнянні зі сталями марки Т та К, що свідчить про більшу стійкість до утворення дефектів термічного походження.

6. Вперше показано, що після нагріву дослідних сталей вище лінії ліквідусу на 150 °С з легуючою системою (К1) та (К2) та подальшого охолодження зі швидкостями $\sim 10^2$ – 10^4 °С/с формується однорідна, дисперсна структура, яка зміцнена дисперсними включеннями, розташованими в об'ємі зерна та, частково, по його границях. Розроблено режими термічного оброблення дослідних сталей, які забезпечують високий рівень їх твердості.

7. Дана закономірність спостерігалась і для сталі марки К, додатково легованої титаном, алюмінієм та азотом. За даних умов отримання дослідної сталі К1 не відбувається утворення багатошарових включень, у порівнянні з такими ж сталями після лиття.

8. Збільшення температури нагріву до 150 °С вище лінії ліквідусу сприяє збільшенню мікротвердості по всій довжині клинів обох сталей. Для сталі (К1) середня мікротвердість вища у 1,2 рази за мікротвердість зразків сталі (К2), що можна пояснити збільшенням в сталі об'ємної долі гартівних структур та дисперсних включень.

9. Нагрів сталей К, К1 та К2 вище лінії ліквідуса на 150 °С та охолодження зі швидкостями 1,5 °С/с впливає на механічні властивості сплавів: міцність та в'язкість сталей К1 та К2 збільшилась до 40–42 %; плинність до 20 % у порівнянні з показниками сталей, отриманих за стандартними технологічними умовами.

10. Виконано розробку хімічного складу конструкційної сталі з підвищеною стійкістю до зношування при підвищених навантаженнях. Отримані результати показали, що мікролегування дослідно-промислової сталі марки К, додатково мікролегованої комплексом алюміній та азот, дає змогу покращити весь комплекс механічних властивостей сталей більше, ніж при системі мікролегування титан–азот–алюміній.

6.4. Список використаних джерел у розділі 6

У розділі 6 використані джерела [16, 37, 123–124, 178–180, 190, 227–246]. Їх найменування представлені у загальному списку використаних джерел. Результати глави 6 надруковані в статтях [1, 9–10, 13–14, 16–17, 19, 20, 22–23, 26, 50] з списку опублікованих праць за темою дисертації.

РОЗДІЛ 7

ДИФУЗІЙНЕ НАСИЧЕННЯ ПОВЕРХНІ СТАЛІ 20 БОРОМ ТА ВУГЛЕЦЕМ

Зміцнення поверхні металевих виробів є достатнім для збільшення зносостійкості, регулювання сили тертя контактної пари, збільшення експлуатаційного терміну та інше. Дифузійне насичення поверхні одним елементом у ряді випадків не може задовольняти вимогам до практичного застосування, оскільки не забезпечує виробу комплексом необхідних службових та експлуатаційних властивостей. Тому все частіше проводиться дифузійне насичення поверхні сталі одночасно декількома елементами. Як відомо [155–156], насичення поверхні бором сприяє утворенню борованих шарів, які мають покращені механічні властивості: високу твердість, корозійну стійкість та інші, – але разом з цим, мають велику крихкість, яка обмежує їх практичне застосування. Цементовані шари у порівнянні з борованими мають меншу твердість, але й меншу крихкість [155–156]. Отже, розробка шарів з підвищеним механічними властивостями є актуальною.

Наразі, в літературних джерелах немає даних щодо процесу одночасного насичення бором та вуглецем поверхні сталей та сплавів, результатом якого буде отримання бороцементованих шарів, що не містять на поверхні сталей боровані шари.

Одним із важливих питань для прогнозування фазового складу та фазових перетворень у поверхневих шарах при насиченні поверхні сплавів є визначення розчинності компонентів бора та вуглецю в фазах. Наразі цьому питанню в літературі приділено не багато уваги.

7.1. Розчинність бору та вуглецю в фериті сплавів системи Fe–B–C

Для визначення раціонального вмісту бору в насичуючому середовищі для бороцементації в даній роботі була визначена межа розчинності карбону в бормістких фазах. Це дало можливість отримати бороцементовані шари на сталі 20,

які не містили суцільного боридного шару. Як відомо, бор має малу розчинність в решітці ОЦК та ГЦК заліза [125, 255], але автори наводять різну розчинність бору в твердому розчині α -заліза системи Fe–B.

Наприклад, автори роботи [125] вказують, що розчинність бору в твердому розчині α -залізі в системі Fe–B становить 0,004 % мас. при температурі 710 °C, 0,08 % мас. при температурі 906 °C, а в роботі [166] зазначають, що максимальна розчинність бору в фериті становить 0,002 % мас. при температурі 911 °C.

На іншу розчинність бору вказують автори роботи [123] – від 0,0035 % мас. до 0,000038 % мас. при зменшенні температури від 906 °C до 710°C, а в роботі [124] наводять розчинність бору 0,0003–0,0067 % мас., а в роботі [106] вказують числове значення розчинності бору 0,0019 % мас. при температурі 500 °C.

За даними авторів [127] розчинність бору в δ -залізі становить 0,15 % мас., у авторів [100] – 0,16 % мас.

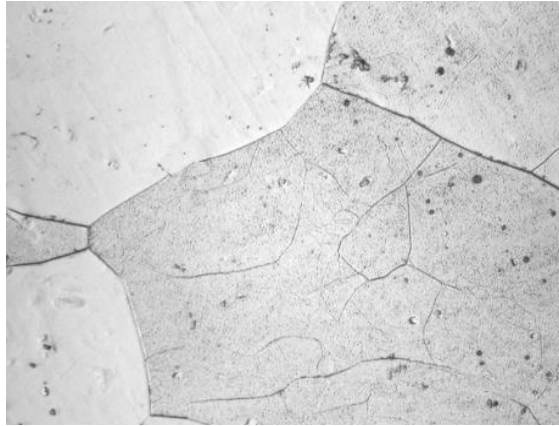
Відомо [113], що максимальна розчинність вуглецю в δ -залізі становить 0,1 % мас. при температурі 1147 °C, в α -залізі – 0,02 % при температурі 600 °C та 0,01 % мас. при кімнатній температурі. Автори роботи [125] зазначили, що максимальна розчинність вуглецю в δ -залізі становить 0,025 % мас. при температурі 723 °C.

Метою даної роботи було визначити межу розчинності бору та вуглецю в α -та δ -залізі.

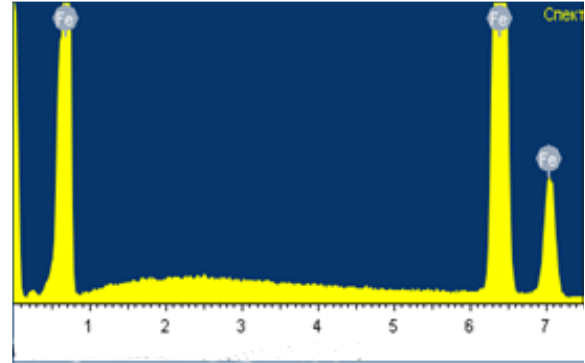
Відомо, що легування заліза бором впливає на параметр решітки фериту, а саме, автори роботи [124, 173] вказують на зменшення параметру решітки фериту від 2,8681 Å до 2,86745 Å при збільшенні вмісту бору в сплаві. Наразі в літературних джерелах відсутні дані щодо межі розчинності одночасно бору та вуглецю в твердому розчині α -заліза сплавів системи Fe–B–C.

Експериментальні дослідження по визначенню фазового складу від вмісту бору та вуглецю в сплавах системи Fe–B–C здійснювали на зразках із вмістом вуглецю 0,0001–0,01 % мас. і бору 0,0001–0,01 % мас., інше – залізо. Металографічний та рентгенофазовий аналізи сплавів системи Fe–B–C показали,

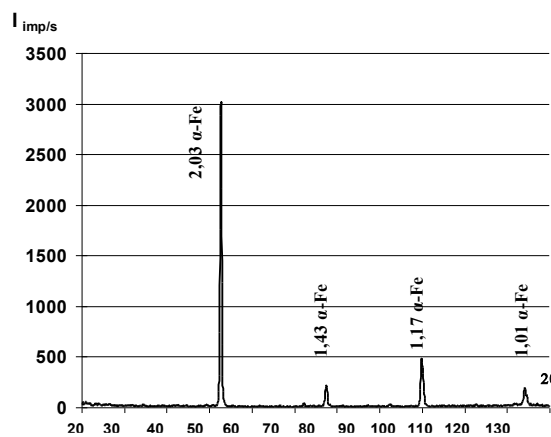
що максимальний вміст бору та вуглецю в α -залізі при кімнатній температурі є: 0,00012 % мас. та 0,006 % мас., відповідно. При такому вмісті бору та вуглецю ще не відбувається утворення фаз, які містять бор та вуглець (рис. 7.1).



а



б



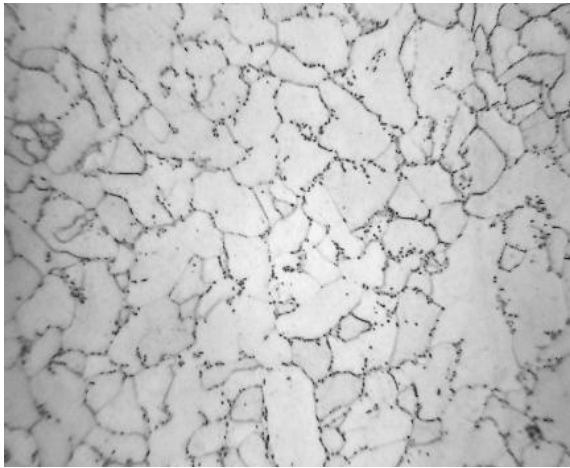
в

Рисунок 7.1 – Сплав на основі заліза з вмістом бору 0,0012 % мас. та вуглецю 0,004 % мас.: а) мікроструктура, $\times 800$, б) крива мікроспектрального аналізу, в) дифрактограма

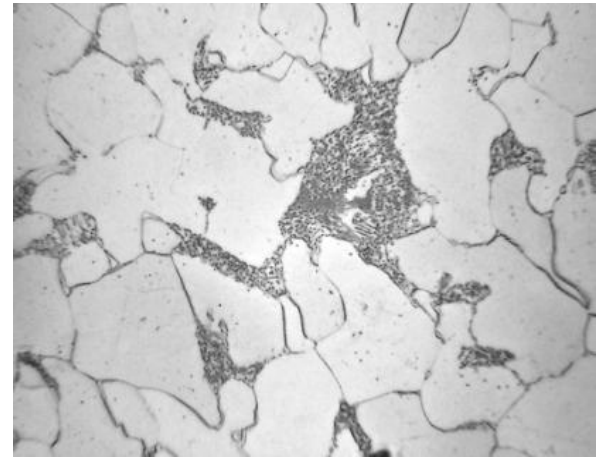
При вмісті бору в сплаві більш ніж 0,00012 % мас. відбувається утворення дрібнодисперсних боридів Fe_2B по границях зерен, а при вмісті вуглецю в сплаві більш ніж 0,006 % мас. – утворення перлиту (рис. 7.2).

Таким чином, якщо вміст бору та вуглецю в сплаві є більше, ніж вміст бору 0,0012 % мас. та вуглецю 0,004 % мас., то в сплаві утворюються фази Fe_2B , $\text{Fe}_3(\text{C})$ [10, 161, 178] (рис. 7.2). Відомо, що параметр решітки ОЦК заліза при

кімнатній температурі має числове значення $2,862 \text{ \AA}$ [135]. При легуванні заліза бором та вуглецем спостерігається зміна параметру решітки α -заліза (табл. 7.1).



а



б

Рисунок 7.2 – Мікроструктура сплавів з вмістом: а) бору 0,005 % мас. та вуглецю 0,004 % мас., б) бору 0,0012 % мас. та вуглецю 0,04 % мас., $\times 500$

Таблиця 7.1 – Залежність параметру решітки фериту a , розміру кристалітів L , густини дислокацій ρ , ступеня мікронапружень та коерцитивної сили H_c у фериті від вмісту бору та вуглецю в сплаві

Склад, % мас.		$a, \text{ \AA}$	$H_c,$ A/cm^2	$L,$ \AA	Ступінь мікронапружень фериту	$\rho,$ cm^{-2}
В	С					
0,0001	0,001	2,8614	4,6	1006	$4,84 \cdot 10^{-4}$	$6,91 \cdot 10^{10}$
0,0001	0,005	2,8610	5,8	1097	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$7,52 \cdot 10^{10}$
0,001	0,001	2,8623	6,9	1414	$5,62 \cdot 10^{-4}$	$4,77 \cdot 10^{10}$
0,001	0,005	2,8629	7,54	1230	$5,23 \cdot 10^{-4}$	$9,82 \cdot 10^{10}$
0,005	0,001	2,8633	8,21	972	$6,45 \cdot 10^{-3}$	$10,1 \cdot 10^{10}$
0,005	0,01	2,8642	8,97	956	$7,62 \cdot 10^{-3}$	$10,48 \cdot 10^{10}$
0,0001	–	2,8650	4,2	1123	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{10}$
–	0,001	2,8616	3,9	1056	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{10}$

Результати, наведені у табл. 7.1, дають змогу якісно оцінити дефектність структури фериту залежно від вмісту бору та вуглецю в сплаві. Зі збільшенням вмісту бору в сплаві зростає ступінь мікронапружень, густина дислокацій у фериті та коерцитивна сила.

Збільшення чисельного значення коерцитивної сили для сплавів, що мають більший вміст бору та вуглецю, можна пояснити збільшенням дефектності структури – густини дислокацій та зменшенням розмірів кристалітів. Результати (табл. 7.1) свідчать про однозначні кореляційні залежності між характеристиками H_c з одного боку, та ступенем мікронапружень і густиною дислокацій з іншого для всіх зразків.

Окрім цього, наведені в табл. 7.1 дані показують, що легування α -заліза тільки бором призводить до збільшення числового значення розміру кристалітів L , густини дислокацій ρ , ступеня мікронапружень та коерцитивної сили H_c у порівнянні зі зразками, які містять тільки вуглець. Отримані результати можна пояснити тим, що атоми бору в твердому розчині α -заліза в залежності від їх вмісту займають позиції проникнення – заміщення, що узгоджується з результатами інших авторів [175, 197].

Атом бору має радіус $r_B=0,83 \text{ \AA}$, а заліза $r_{Fe}=1,24 \text{ \AA}$. Відношення атомних радіусів бору та заліза становить 0,7 [254]. Таким чином, радіус атому бору перевищує 14–15 %, що унеможливорює тільки позицію заміщення в твердий розчин заліза, відповідно до даних автора [254]. Автори робіт [116] вказують на те, що атоми бору можуть займати в α - та γ -залізі позиції проникнення – заміщення.

В решітці α -заліза один атом вуглецю займає позицію, при якій він належить до шести октаедричних пор. Слід зазначити, що відношення атомних радіусів вуглецю та заліза становить 0,613. Таким чином, діаметр атому вуглецю перевищує діаметр пори як октаедричної – $0,154R$, так і тетрагональної – $0,291R$. За результатами досліджень [135] атоми вуглецю першочергово заповнюють октаедричні пори.

Незначна розчинність вуглецю в α -залізі пов'язана з тим, що проникнення атому вуглецю в решітку викликає значну її деформацію та більша частина пор не заповнена атомами вуглецю.

За даними авторів [175] розташування бору в ОЦК решітці заліза у сплавах системи Fe–B залежить від вмісту бору в сплаві: при вмісті бору до 0,003 % мас. він займає позицію заміщення, що супроводжується зменшенням параметру решітки та мікротвердості, а при збільшенні вмісту бору понад 0,003 % мас. – займає позицію проникнення – заміщення. Таким чином, атоми бору можуть як заміщати атоми заліза в решітці фериту, так і займати позицію проникнення. Автори роботи [175] зазначають, що для атому вуглецю більш вірогідно розташовуватися в оточенні атомів заліза, ніж атомів бору. Атоми бору в позиції проникнення в кристалічній решітці α -заліза мають більшу енергію зв'язку з атомами заліза, ніж атоми вуглецю. Дія атомів бору в позиції проникнення в твердому розчині на основі α -заліза на атоми вуглецю сприяє утворенню навколо атомів бору зон, збіднених на вуглець [175].

Для отримання розрахункових результатів межі розчинності атомів вуглецю та бору в решітці α -заліза застосовано квазіхімічний метод з урахуванням даних щодо позиції бору та вуглецю в твердому розчині α -заліза [187].

Структура α -заліза має об'ємноцентровану решітку та відноситься до просторової групи $O_h^9 - Im\bar{3}m$ з 8 атомами в першій координаційній сфері [243]. На кожний атом заліза ОЦК решітки припадає шість тетраедричних та три октаедричних пори. З шести атомів, що оточують октаедричну пору, два знаходяться найближче в порівнянні з іншими. Розташуванню атомів вуглецю в ОЦК решітці можна надати наступний опис: розташування атомів вуглецю або бору в октаедричній порі, які мають чотири найближчі атоми металу на відстані 2,02 Å, та два на відстані 1,43 Å, кожен атом металу має 8 сусідів, які розташовані на відстані 2,48 Å один від одного (рис. 7.3). В даній роботі розглядали випадок, коли атоми бору займають позицію проникнення в решітку α -заліза, про що

свідчать результати досліджень, наведені в роботах [175, 255], або в решітці спостерігають наявність вакансій. Вибір даного підходу був зумовлений тим, що фундаментальне значення має визначення сумарної розчинності бору в позиції проникнення та заміщення та вплив на розчинність вуглецю.

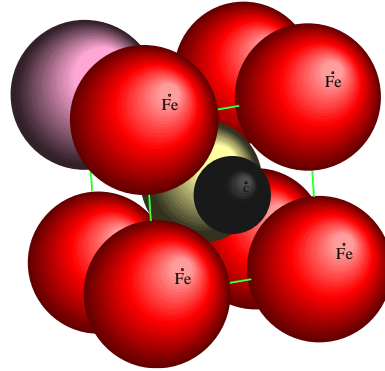


Рисунок 7.3 – Структура фериту

Окрім того відомо, що енергія зв'язку між атомами бору та заліза більша за числовим значенням, ніж між атомами вуглецю та заліза [175, 255]. Взаємодію атомів Fe–Fe, Fe–C, Fe–B та Fe– V_a (V_a – вакансія) позначимо: енергію взаємодії між атомом бору або вуглецю та 8 атомами заліза на відстані $2,48 \text{ \AA}$ – v_{FeFe} , v_{FeB} , v_{FeVa} , v_{FeC} ; для 2 атомів вуглецю або бору, розташованих на відстані $1,43 \text{ \AA}$ від атомів заліза – v_{FeC_1} , v_{FeB_1} та v_{FeVa_1} . Для числових значень енергії взаємодії пар атомів використовували результати, наведені в роботі [175, 255].

Вільну енергію α -заліза можна визначити за формулою $F = E - kT \ln W$. Таким чином, вільна енергія фериту визначається як:

$$\begin{aligned}
 F = & -8(N_{Fe}N_B v_{FeB} + N_{Fe}N_{Fe} v_{FeFe} + N_{Fe}N_C v_{FeC} + N_{Va}N_{Fe} v_{FeVa}) - 4(N_{Fe}N_{C_1} v_{FeC_1} + \\
 & + N_{Fe}N_{B_1} v_{FeB_1} + N_{Fe}N_{Va_1} v_{FeVa_1}) - kT(8(N_{Va} + N_{Fe} + N_B)(\ln(N_{Va} + N_{Fe} + N_B) - 1) - \\
 & - 8N_{Fe}(\ln N_{Fe} - 1) - 8N_{Va}(\ln(N_{Va} - 1) - 8N_B(\ln N_B - 1) + 4(N_{Va_1} + N_{C_1} + N_{B_1}) \times \\
 & \times (\ln(N_{Va_1} + N_{C_1} + N_{B_1}) - 1) - 4N_{C_1}(\ln N_{C_1} - 1) - 4N_{B_1}(\ln N_{B_1} - 1) - \\
 & - 4N_{Va_1}(\ln(N_{Va_1} - 1))),
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

де $N_B = N_{B_1} + N_{B_2}$ – кількість атомів бору.

Щоб розрахувати розчинність вуглецю та бору в α -залізі, потрібно знайти розв'язок системи рівнянь:

$$\frac{\partial F}{\partial N_{\text{Fe}}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{C}}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{B}}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{B}_1}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{Va}}} = 0 \quad \text{та} \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{Va}_1}} = 0 \quad (7.2)$$

Після підстановки (7.1) в рівняння (7.2) маємо трансцендентну систему.

Зазвичай, розв'язок таких рівнянь отримують графічно або чисельно. Отримана система рівнянь (7.2) розв'язана чисельно. Результати розв'язку системи (7.2) рівнянь представлені на рис. 7.4.

За результатами розрахунків максимальна розчинність вуглецю в δ -залізі становить 0,062 % мас., а бору – 0,15 % мас.

Аналіз отриманих результатів дозволив визначити розчинність вуглецю та бору в α -залізі. Встановлено, що до 0,016 % мас. атомів вуглецю може займати пори в решітці α -заліза в залежності від температури. За результатами розрахунків, вміст бору у фериті може складати до 0,00025 % мас. Отримані результати можна пояснити тим, що легування бором сплавів на основі заліза призводить до зміщення евтектоїдної точки вліво на діаграмі стану Fe–C та збільшення об'ємної частки перліту.

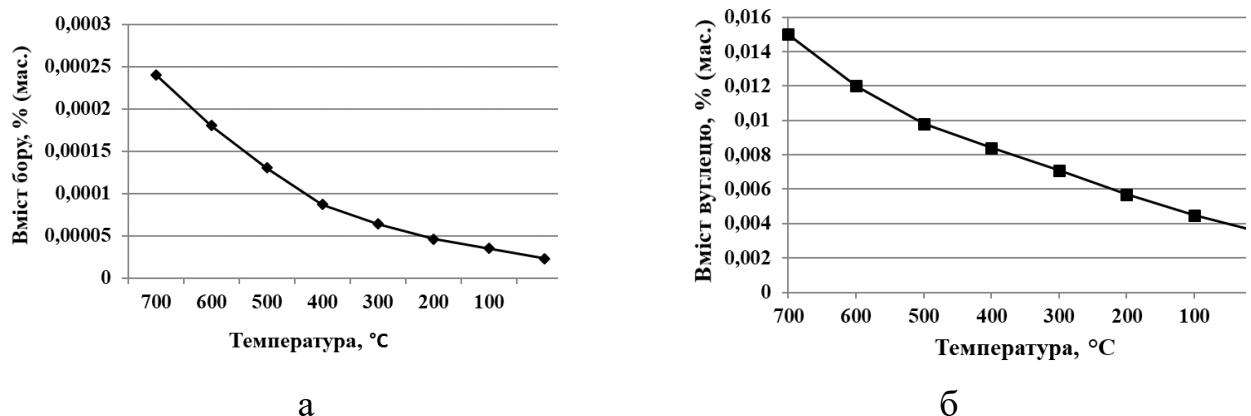


Рисунок 7.4 – Вміст у твердому розчині α -заліза: а) бору, б) вуглецю

Для атому вуглецю більш вірогідно розташовуватися в оточенні атомів заліза, ніж атомів бору [175, 255]. Крім цього, атоми бору в позиції проникнення в кристалічну решітку α -заліза мають більшу енергію зв'язку з атомами заліза, ніж атоми вуглецю [10, 175, 255]. Отримані числові значення розчинності бору

та вуглецю в фериті сплавів системи Fe–B–C мають менші значення, ніж в роботах авторів для бінарних систем Fe–B та Fe–C [123–126].

Це можна пояснити тим, що бор має обмежену розчинність в твердому розчині заліза та є горючим елементом, що сегрегує на неоднорідності структури та більш активно взаємодіє з дислокаціями, утворюючи борвмісні фази. Це призводить до того, що бор частково витісняє вуглець [255]. Тому, за результатами експериментальних досліджень числове значення вмісту вуглецю та бору в α -залізі декілька більше, ніж теоретичні.

7.2. Розчинність бору та вуглецю в аустеніті сплавів системи Fe–B–C

За результатами роботи [256] розчинність бору в γ -залізі сплавів системи Fe–B мала та при температурі 1150 °C становить 0,0001 % мас. Автори роботи [175] зазначають, що при температурі 1174 °C розчинність бору в γ -залізі складає до 0,15 % мас., а в роботі [126] вказують на розчинність 0,0165 % мас. при температурі 1140 °C. Автори роботи [127] наводять дані, що при температурі 910 °C та 1150 °C розчиняється 0,008 та 0,025 % ат., відповідно. В роботі [108] вказано, що в γ -залізі розчиняється 0,021 % мас. бору при температурі 1149 °C, та при 906 °C – 0,0021 % мас. Таку різницю в значеннях розчинності бору в γ -залізі можна пояснити наявністю домішок у сплавах [126–127].

Відомо, що максимальна розчинність вуглецю в системі Fe–C в γ -залізі становить 2,14 % мас. при температурі 1147 °C [127]. Дослідження легування сплавів системи Fe–C бором показали, що при малому вмісті бору ділянка аустеніту на діаграмі стану зменшується [256]. На вертикальному перерізі діаграми системи Fe–B–C, запропонованому авторами [137–138], показано, що точка евтектоїда безперервно зміщується від 0,8 % мас. до меншого вмісту вуглецю при вмісті бору від 0 % мас. до 0,01 % мас., відповідно, та при цьому відбувається зменшення температури утворення аустеніту.

Таким чином, наразі немає однозначних результатів щодо одночасної розчинності бору та вуглецю в аустеніті сплавів системи Fe–B–C. Для визначення фазового складу та фазових перетворень в даній роботі визначено

межу розчинності бору та вуглецю в γ -залізі сплавів системи Fe–B–C. Для сплавів системи Fe–C при вмісті вуглецю від 0,2 % мас. до 0,6 % мас. мікроструктура та фазовий склад відповідають загально прийнятій діаграмі стану [16] (рис. 7.5).

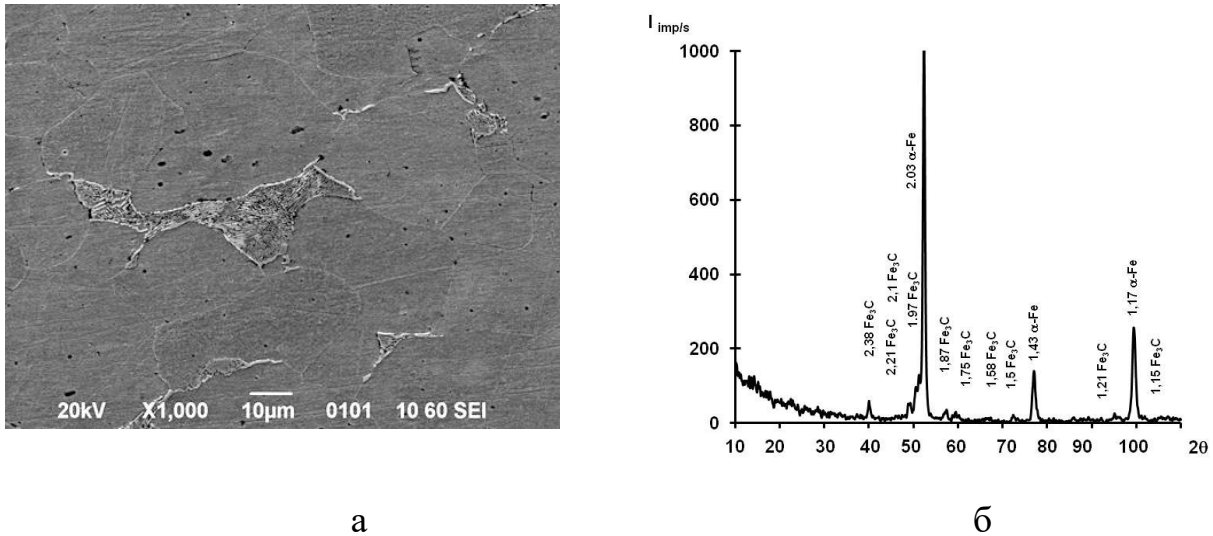


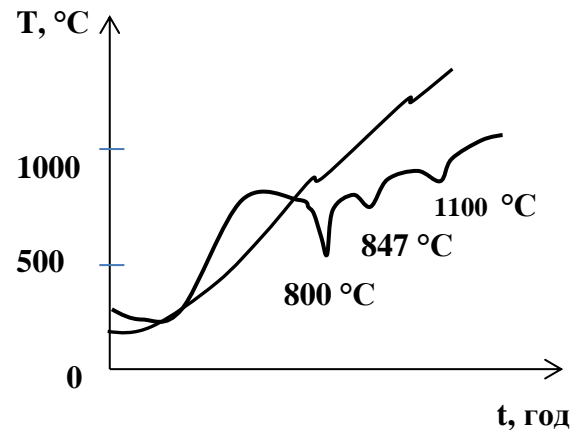
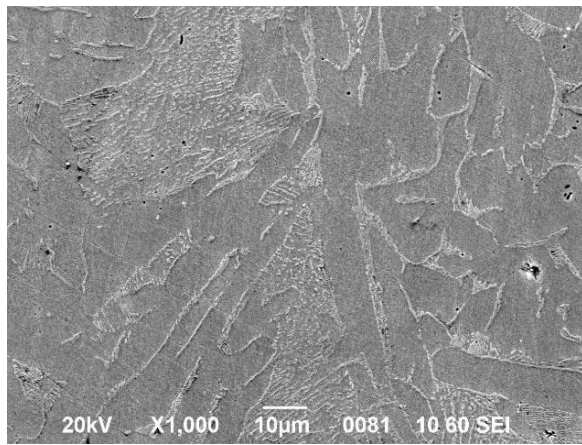
Рисунок 7.5 – Мікроструктура (а) та дифрактограма (б) сплаву на основі заліза з вмістом вуглецю 0,3 % мас.

Легування сплавів системи Fe–C бором призводить до зменшення ділянки аустеніту та зсуву на діаграмі евтектоїдної точки вліво [256, 137].

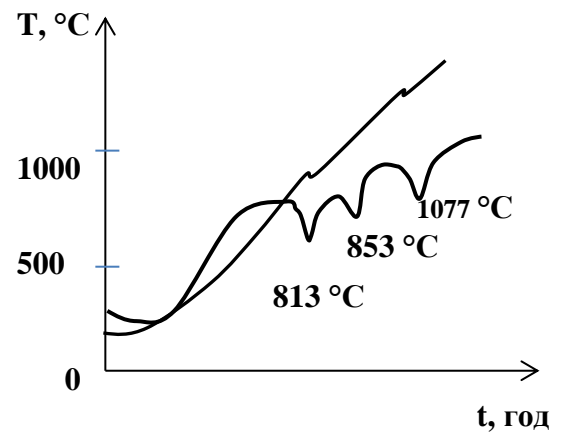
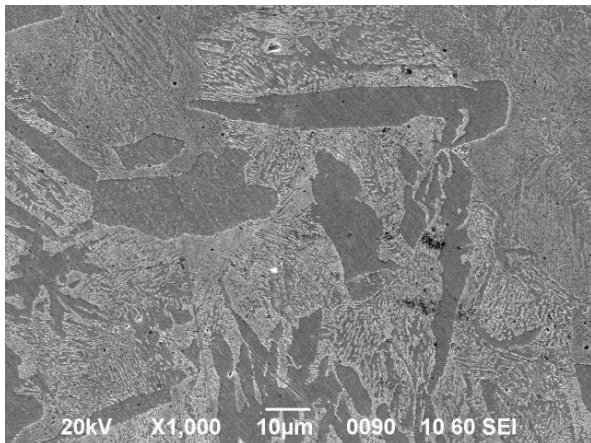
Найбільший зсув евтектоїдної точки спостерігається при вмісті бору до 0,004 % мас. Подальше збільшення вмісту бору в сплаві призводить до зсуву евтектоїдної точки, але більш повільно (рис. 7.6). Для сплаву з вмістом вуглецю 0,25 % мас. при збільшенні вмісту бору до 0,002 % мас. об'ємна частка перліту збільшується на 60 %, перетворення $\alpha \rightarrow \gamma$ відбувається при температурі 800 °C, а $\gamma \rightarrow L$ – при температурі 1100 °C.

Збільшення вмісту бору в сплаві до 0,01 % мас. супроводжується збільшенням температури перетворення $\alpha \rightarrow \gamma$ до 914 °C, а перетворення – $\gamma \rightarrow L$ до 1004 °C. Подальше збільшення вмісту бору не впливає на об'ємну частку перліту та на температуру перетворення $\alpha \rightarrow \gamma$. Слід зазначити, що за результатами розрахунків межі розчинності бору та вуглецю в δ -залізі в даній

роботі було отримано криві, що обмежують ділянку δ -залізі в високотемпературній частині діаграми Fe–B–C.



а



б

Рисунок 7.6 – Мікроструктура та криві диференційного термічного аналізу сплавів з вмістом вуглецю 0,3 % мас. та бору: а) 0,002 % мас., б) 0,004 % мас.

Таким чином, легування сплавів на основі заліза призводить до зсуву евтектоїдної точки вліво та зменшення ділянки аустеніту на діаграмі стану системи Fe–B–C (рис. 7.7). Отриманий в даній роботі вертикальний переріз діаграми стану системи Fe–B–C узгоджується з результатами наведеними в роботах [256, 137]. На вертикальному перерізі діаграми Г. Таммана представлений безперервний перехід від перітектоїдного перетворення при

1188 °С до евтектоїдного при температурі 727 °С. Точка евтектоїда безперервно зміщується від 0,8 % до 0,2 % мас. вуглецю при вмісті бору від 0 % до 0,01 % мас., відповідно, та зменшується температура аустенізації до 1217 °С. На вертикальному перерізі діаграми системи Fe–B–C, запропонованому авторами [242], який був отриманий теоретично, представлено безперервний перехід від перітектоїдного перетворення при 1113 °С до евтектоїдного при 727 °С.

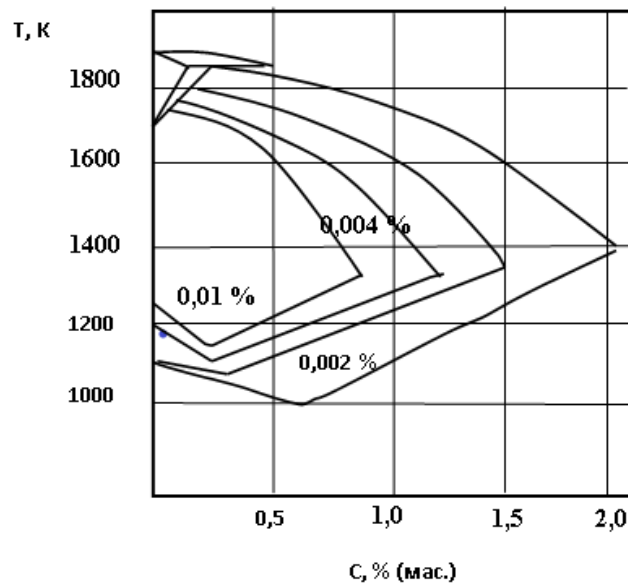


Рисунок 7.7 – Вертикальний переріз діаграми стану системи Fe–B–C

При збільшенні вмісту бору в сплаві до 0,01 % мас. відбувається зсув евтектоїдної точки до 0,21 % мас. вуглецю та зменшується його вміст в аустеніті.

Точка евтектоїда зміщується від 0,8 % до 0,3 % мас. вуглецю при вмісті бору від 0 % до 0,04 % мас. та спостерігається зменшення температури утворення аустеніту до 1350 °С, відповідно. Автори роботи [256] вказують на зменшення ділянки аустеніту в сплаві на залізній основі при збільшенні вмісту бору від 0 % мас. до 0,01 % мас. та збільшенню температури розпаду аустеніту від 727 °С до 1116 °С. Таким чином, за результатами експериментальних досліджень, максимальна масова частка бору в аустеніті може складати до 0,01 % (мас.), а вуглецю – до 0,89 % (мас.)

Для визначення та прогнозування фазових перетворень та фазового складу в сплавах системи Fe–B–C в залежності від вмісту бору та вуглецю потрібно обчислити межу розчинності бору та вуглецю в γ -залізі в залежності від температури.

Кристалічна решітка γ -заліза (ГЦК) має октаедричні та тетраедричні пори. Координаційне число для ГЦК решітки становить 12. На елементарну комірку ГЦК решітки припадає 4 атоми. В октаедричну пору можна вписати сферу радіусом $0,41r$. Атом бору, який розташований в октаедричній порі, має 6 сусідніх атомів заліза. Атоми заліза знаходяться від атому бору на відстані $a/2$, де a – параметр решітки γ -заліза.

У тетрагональній порі атом бору має 4 найближчих атомів заліза, які розташовані на відстані $\frac{a\sqrt{3}}{4}$. У тетрагональну пору можна вмістити сферу радіусом $0,22r$. На кожен атом елементарної комірки припадає одна октаедрична та дві тетрагональні порожнечі [241].

Для отримання вільної енергії аустеніту застосовано квазіхімічний метод, який був використаний для визначення розчинності бору та вуглецю в α -залізі [182]. В даній роботі розглядали випадок, коли атоми бору та вуглецю проникають в решітку γ -заліза. Вибір даного підходу був зумовлений тим, що наразі немає єдиної думки щодо позиції бору в решітці γ -заліза. Існує думка щодо того, що атоми бору можуть займати як позицію проникнення, так і проникнення–заміщення [10]. Слід зазначити, що більш цікавою та доцільною задачею є визначення розчинності бору в позиції проникнення та її вплив на розчинність вуглецю. Окрім того, енергія зв'язку між атомами бору та заліза буде більша за числовим значенням в позиції проникнення [255]. Позначимо кількість атомів в октаедричній порі бору як N_B , вуглецю – N_C , вакансій – N_{Va} , а в тетраедричній: бору – N_{B1} , вуглецю – N_{C1} , вакансій – N_{Va1} . Взаємодію атомів можна врахувати наступним чином. Для атомів октаедричної пори енергії взаємодії пар атомів Fe–C, Fe–B та Fe–V – ν_{FeC} , ν_{FeB} , ν_{FeVa} . Енергія взаємодії між

атомами на відстані $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ Å – ν_{FeC1} , ν_{FeB1} , ν_{FeVa1} . Кількість тетрагональних пор в ГЦК решітці становить $2N$, а в октаедричній – N . Вільну енергію фази визначаємо за формулою:

$$F = -6(N_{\text{Fe}}N_{\text{B}}\nu_{\text{FeB}} + N_{\text{Fe}}N_{\text{C}}\nu_{\text{FeC}} + N_{\text{Fe}}N_{\text{Va}}\nu_{\text{FeVa}}) - 4(N_{\text{Fe}}N_{\text{B}_1}\nu_{\text{FeB}_1} + N_{\text{Fe}}N_{\text{C}_1}\nu_{\text{FeC}_1} + N_{\text{Fe}}N_{\text{Va}_1}\nu_{\text{FeVa}_1}) - kT(6(N_{\text{B}} + N_{\text{C}} + N_{\text{Va}})(\ln(N_{\text{B}} + N_{\text{C}} + N_{\text{Va}}) - 1) - 6N_{\text{B}}(\ln N_{\text{B}} - 1) - 6N_{\text{C}}(\ln N_{\text{C}} - 1) - 6N_{\text{Va}}(\ln N_{\text{Va}} - 1) - 4(N_{\text{B}_1} + N_{\text{C}_1} + N_{\text{Va}_1})(\ln(N_{\text{B}_1} + N_{\text{C}_1} + N_{\text{Va}_1}) - 1) - 4N_{\text{B}_1}(\ln N_{\text{B}_1} - 1) - 4N_{\text{C}_1}(\ln N_{\text{C}_1} - 1) - 4N_{\text{Va}_1}(\ln N_{\text{Va}_1} - 1)).$$

Щоб розрахувати розчинність бору в γ -залізі, потрібно знайти розв'язок системи рівнянь з урахуванням вільної енергії γ -заліза (7.3):

$$\frac{\partial F}{\partial N_{\text{C}}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{C}_1}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{B}}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{B}_1}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{Va}}} = 0 \quad \text{та} \quad \frac{\partial F}{\partial N_{\text{Va}_1}} = 0 \quad (7.4)$$

За результатами проведених в даній роботі розрахунків максимальний вміст бору в аустеніті може досягати 0,0136 % мас. та вуглецю 1,12 % мас., що узгоджується з результатами експериментальних даних (рис. 7.7) та авторів [137–138]. Отримані результати розчинності бору та вуглецю в γ -залізі мають менші числові значення в порівнянні з їх розчинністю в відповідних бінарних системах. Даний результат був отриманий за умови, що решітка γ -заліза не має дефектів. Як відомо, бор є горючим елементом та більш активно взаємодіє з дефектами структури [253]. Це може надати пояснення відмінності отриманого результату від результатів розчинності бору та вуглецю, які отримано експериментальним шляхом. Аналіз отриманих результатів показав, що легування бором сплавів Fe–C призводить до зменшення вмісту вуглецю в аустеніті, що пояснюється зміщенням евтектоїдної точки вліво на діаграмі стану Fe–C та збільшенням об'ємної частки перліту. Окрім цього, ймовірно, атомам вуглецю енергетично більш вигідно розташування в оточенні атомів заліза, ніж в оточенні атомів бору. По аналогічній методиці було визначено розчинність вуглецю у монобориді заліза, та показано, що вуглець може заміщати до 4 % атомів бору в фазі в залежності від температури.

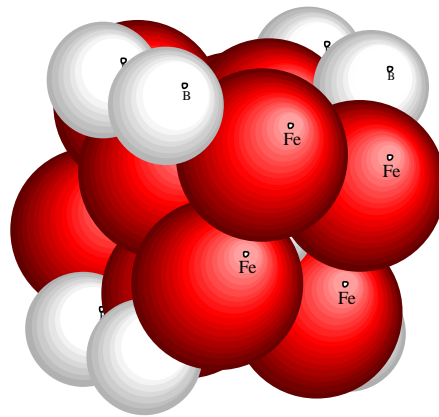
7.3. Розчинність вуглецю в бориді заліза Fe₂B

Для сплавів систем Fe–B та Fe–B–C однією із складових структури є борид заліза Fe₂B [133–134, 136]. Утворення бориду заліза Fe₂B із вмістом 8,83 % мас. бору відбувається при температурі 1360 °C в результаті перитектичного перетворення $L + \text{FeB} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{B}$ [132–133, 136].

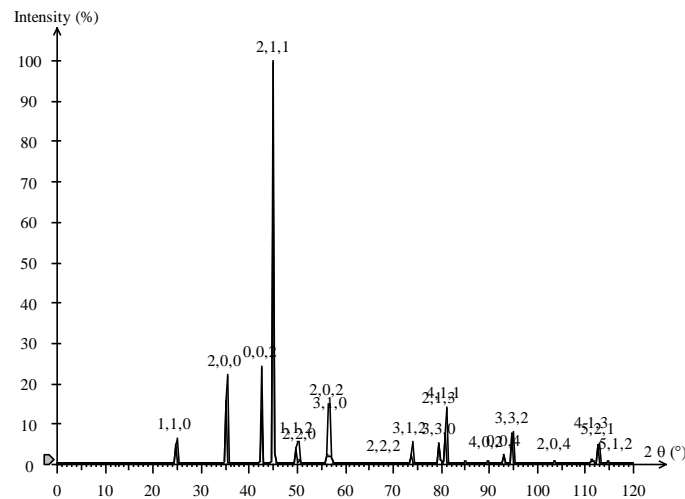
Відомо, що вуглець впливає на фазові перетворення в сплавах системи Fe–B [230] та характеризується малою розчинністю в боридах заліза [126]. За експериментальними результатами, наведеними в роботі [253], в бориді заліза може розчинитися до 3 % ат. вуглецю, але межа його розчинності та залежність вмісту вуглецю в бориді Fe₂B від температури не визначена.

Структура Fe₂B має об'ємноцентровану тетрагональну елементарну комірку та відноситься до структурного типу $\text{CuAl}_2 D_{4h}^{18} - I4/mcm$ з 12 атомами в елементарній комірці [255]. В структурі фази Fe₂B відбувається послідовне розташування площин з атомів заліза, які утворюють однакові квадратні сітки та площин з атомів бору [255]. Площина для $z=0,5$ розвернута на кут $\varphi=37.6^\circ$ по відношенню до площини ($z=0; 1$). Для побудови кристалічної структури та теоретичних ліній даної фази на дифрактограмі було використано програму «CaRIne v. 3.1» (рис. 7.8).

Атоми бору розташовуються у вершинах тетрагональної призми. У бориді Fe₂B існують площини без атомів бору, наприклад (110) [253]. Наявність площин з різною густиною упакування повинно сприяти різкій анізотропії росту бориду. Анізотропія та сили міжатомної взаємодії призводять до того, що кристали бориду мають форму прямих призм з правильним квадратом в основі та ростуть в напрямку (011). В цьому напрямку найбільший зв'язок та швидкість росту пірамід, які спираються на грань (011), призводить до збагачення їх домішками та дефектами, що сприяє утворенню неоднорідних складових, а саме пор, тріщин та інше [246]. Таким чином, закономірності росту кристалів бориду Fe₂B в процесі охолодження сплавів створюють умови для їх легування домішками, які можуть заміщати атоми заліза в решітці бориду або проникати в пори.



а



б

Рисунок 7.8 – Структура боридної фази Fe_2B (а), дифрактограма (б)

Ймовірно, наявність дефектів в структурі Fe_2B представляє сприятливі умови для проникнення атомів вуглецю в пори решітки бориду. Відомо, що атоми вуглецю з вакансіями утворюють стабільні комплекси, внаслідок чого збільшується ковалентний зв'язок [252, 255].

В результаті легування бориду вуглецем спостерігається незначна зміна параметру решітки (табл. 7.2). З табл. 7.2, параметр решітки бориду спочатку збільшується, а при збільшенні вмісту вуглецю в сплаві до 0,3 % мас. зменшується. Отриманий результат можна пояснити тим, що ймовірно при вмісті вуглецю в сплаві до 0,3 % мас. відбувається проникнення атомів вуглецю в пори

решітки бориду. Автори роботи [256] на підставі експериментальних досліджень параметру решітки бориду вказують, що розчинність вуглецю в бориді становить 0,55 % мас. При подальшому збільшенні вмісту вуглецю в сплаві для бориду Fe_2B майже не відбувається значних змін в показниках дефектності структури.

З табл. 7.3 видно, що при вмісті вуглецю до 0,3 % мас. спостерігається збільшення числових значень розміру кристалітів, ступеню мікронапружень та густини дислокацій. Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що в бориді Fe_2B масовий вміст бору становить 8,6–8,25 %, а вуглецю – 0,15–0,4 % мас., інше – залізо. Присутність вуглецю в сплаві на основі заліза з вмістом бору 10,0 % мас. призводить до збільшення числового значення розміру кристалітів, ступеню мікронапружень та густини дислокацій (табл. 7.4).

Таблиця 7.2 – Параметри кристалічної решітки фази Fe_2B

Вміст в сплаві, % мас.		$\text{Fe}_2\text{B}_{\text{експер}}$		$\text{Fe}_2\text{B}_{\text{табл.}}$		Джерело
Бору	Вуглецю	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
10,0	–	$5,1074 \pm 0,0029$	$4,2464 \pm 0,0045$	5,108	4,242	[126, 255]
10,0	0,1	$5,1109 \pm 0,003$	$4,2478 \pm 0,0032$	5,109	4,249	-
10,0	0,3	$5,1137 \pm 0,0031$	$4,2482 \pm 0,0036$	5,109	4,24	-
10,0	0,5	$5,1135 \pm 0,0021$	$4,2455 \pm 0,0041$	5,09	4,235	-

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити припущення, що можливе заміщення атомів бору атомами вуглецю в кристалічній решітці бориду Fe_2B . Більш того, експериментально визначено межу розчинності в бориді Fe_2B вуглецю – 0,15–0,3 % мас.

Таблиця 7.3 – Розмір кристалітів L , ступень мікронапружень, густина дислокацій у бориді Fe_2B

Вміст в сплаві, % мас.		Розмір кристалітів L , Å	Ступінь мікронапружень	Густина дислокацій, $\rho \times 10^{10}$, см^{-2}
Бору	Вуглецю			
10,0	–	452	$2,13 \cdot 10^{-3}$	6,52
10,0	0,1	692	$1,63 \cdot 10^{-3}$	10,6
10,0	0,3	1092	$3,23 \cdot 10^{-3}$	10,87
10,0	0,6	1115	$3,94 \cdot 10^{-4}$	11,29

Використаний в даній роботі підхід для визначення розчинності компонентів в бориді Fe_2B базується на квазіхімічному методі за умов формування фаз та припущень, які дозволяють отримати чисельний розв'язок. Розташування атомів бору в решітці бориду Fe_2B умовно можна розділити на дві підрешітки.

Перша підрешітка – розташування атомів бору, які мають вісім найближчих атомів заліза на відстані 2,17 Å.

Таблиця 7.4 – Мікротвердість та склад бориду Fe_2B в залежності від вмісту бору та вуглецю в сплаві

Вміст в сплаві, % мас.		Мікротвердість H_μ , ГПа	Вміст бору, % мас.	Вміст вуглецю, % мас.
Бору	Вуглецю			
10,0	–	14,89	8,83	–
10,0	0,2	15,09	8,57	0,16
10,0	0,3	15,13	8,48	0,18
10,0	0,6	15,13	8,45	0,32

Другу підрешітку умовно розділили на дві. В першій два атоми розташовані на відстані 2,12 Å, а в другій чотири – на відстані 3,61 Å один від одного (див. рис. 4.1, а). Взаємодію атомів Fe–Fe, Fe–B, Fe–C можна врахувати наступним чином: енергії взаємодії пар атомів ν_{FeB} , ν_{FeC} , ν_{BB} , ν_{CB} , ν_{CC} та

чотирьох атомів бору, розташованих на відстані $3,61 \text{ \AA} - v_{\text{BB}}'$, v_{CB}' та v_{CC}' . Для числових значень енергії взаємодії пар атомів використовували результати, наведені в роботі [176, 147, 159]. Вільну енергію бориду Fe_2B можна визначити за формулою: $F = E - kT \ln W$ де E – внутрішня енергія фази Fe_2B , W – термодинамічна вірогідність розміщення атомів у вузлах кристалічної решітки бориду, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Таким чином, вільна енергія бориду Fe_2B визначається за формулою:

$$\begin{aligned} F^{\text{Fe}_2\text{B}} = & -8(N_{\text{Fe}}^{(1)}N_{\text{B}}^{(1)}v_{\text{FeB}} + N_{\text{Fe}}^{(1)}N_{\text{C}}^{(1)}v_{\text{FeC}}) - 2(N_{\text{B}_1}^{(2)}N_{\text{B}_1}^{(2)}v_{\text{BB}} + N_{\text{C}_1}^{(2)}N_{\text{B}_1}^{(2)}v_{\text{CB}} + N_{\text{C}_1}^{(2)}N_{\text{C}_1}^{(2)}v_{\text{CC}}) - \\ & - 4(N_{\text{B}_1}^{(2)}N_{\text{B}_1}^{(2)}v_{\text{BB}}' + N_{\text{C}_1}^{(2)}N_{\text{B}_1}^{(2)}v_{\text{CB}}' + N_{\text{C}_1}^{(2)}N_{\text{C}_1}^{(2)}v_{\text{CC}}') - kT(8(N_{\text{B}}^{(1)} + N_{\text{C}}^{(1)})(\ln(N_{\text{B}}^{(1)} + N_{\text{C}}^{(1)}) - 1) - \\ & - 8N_{\text{B}}^{(1)}(\ln N_{\text{B}}^{(1)} - 1) - 8N_{\text{C}}^{(1)}(\ln N_{\text{C}}^{(1)} - 1) + 6(N_{\text{B}_1}^{(2)} + N_{\text{C}_1}^{(2)})(\ln(N_{\text{B}_1}^{(2)} + N_{\text{C}_1}^{(2)}) - 1) - \\ & - 6N_{\text{B}_1}^{(2)}(\ln N_{\text{B}_1}^{(2)} - 1) - 6N_{\text{C}_1}^{(2)}(\ln N_{\text{C}_1}^{(2)} - 1), \end{aligned} \quad (7.5)$$

де $N_{\text{B}} = N_{\text{B}}^{(1)} + N_{\text{B}_1}^{(2)}$, $N_{\text{C}} = N_{\text{C}}^{(1)} + N_{\text{C}_1}^{(2)}$, де $N_{\text{Fe}}^{(1)}$ – кількість атомів заліза в першій решітці, $N_{\text{B}}^{(2)}$ та $N_{\text{C}}^{(2)}$ – кількість атомів бору та вуглецю у другій та третій підрешітках, $N = N_{\text{Fe}}^{(1)} + N_{\text{B}}^{(2)} + N_{\text{B}}^{(1)} + N_{\text{C}}^{(2)} + N_{\text{C}}^{(1)}$ – загальна кількість вузлів, відповідно. Розглянемо випадок, при якому атоми вуглецю можуть заміщати тільки атоми бору. Даний вибір зумовлений тим, що, ймовірно, атоми бору можуть заміщати атоми заліза в решітці бориду, але в цьому випадку відсоток атомів бору, який заміщає атоми заліза в решітці бориду, є досить малий. Щоб розрахувати розчинність вуглецю в бориді, потрібно знайти розв'язок системи рівнянь з урахуванням вільної енергії бориду (7.5):

$$\frac{\partial F^{\text{Fe}_2\text{B}}}{\partial N_{\text{Fe}}^{(1)}} = 0, \quad \frac{\partial F^{\text{Fe}_2\text{B}}}{\partial N_{\text{B}}^{(1)}} = 0, \quad \frac{\partial F^{\text{Fe}_2\text{B}}}{\partial N_{\text{B}_1}^{(2)}} = 0, \quad \frac{\partial F^{\text{Fe}_2\text{B}}}{\partial N_{\text{C}}^{(2)}} = 0 \quad \text{та} \quad \frac{\partial F^{\text{Fe}_2\text{B}}}{\partial N_{\text{C}_1}^{(2)}} = 0. \quad (7.6)$$

Результати розв'язку рівнянь показано на рис. 7.9. При збільшенні температури вміст бору в бориді Fe_2B зменшується, а вміст вуглецю збільшується (рис. 7.9). Аналіз отриманих результатів дозволив визначити розчинність вуглецю в бориді Fe_2B , а саме: встановлено, що вуглець може заміщати до 3–8 % атомів бору в залежності від температури, що добре

узгоджується з експериментальними даними та результатами наведеними в роботі [174].

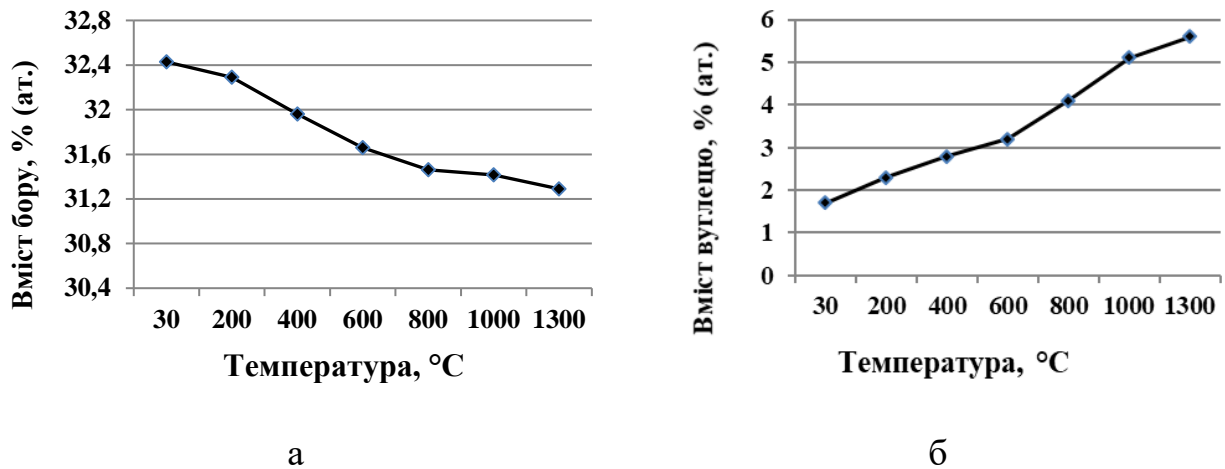


Рисунок 7.9 – Залежність від температури вмісту в бориді Fe_2B :
бору (а), вуглецю (б)

При високих температурах розчинність вуглецю в даній фазі зростає. Отримані в розділах 7.1, 7.2 та 7.3 розчинності бору та вуглецю в γ -залізі, α -залізі та бориді заліза Fe_2B дозволили визначити вміст бору та вуглецю для того, щоб отримати бороцементовані поверхневі шари. Аналітичні та експериментальні результати визначення межі розчинності бору та вуглецю в фазах – ферит, аустеніт та борид Fe_2B проведені в даній роботі показали, що для отримання бороцементованих шарів, що не містять боровані, в суміші для насичення поверхні вуглецевої сталі вміст карбиду бору повинен становити не більше 5–6 %.

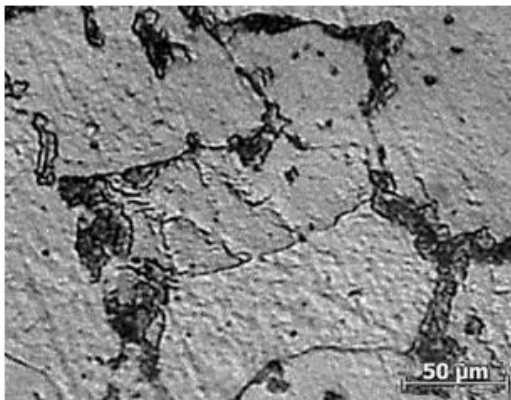
7.4. Вплив попереднього пластичного деформування сталі 20 на дифузійне насичення її поверхні бором та вуглецем

Відомо, що попереднє пластичне деформування деталей активізує насичення її поверхні [144]. Літературні дані про вплив попередньої пластичної деформації (ПД) на дифузійну рухливість вуглецю неоднозначні. Так, автори робіт [158] вказують на зменшення дифузійної рухливості вуглецю після попередньої холодної пластичної деформації, а в роботі [158] на її прискорюючу дію. За незначної пластичної деформації не було зафіксовано змін

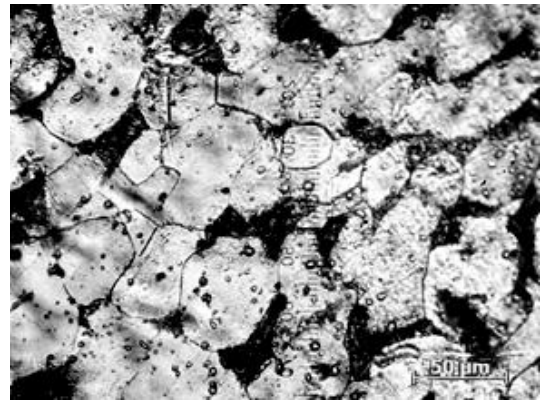
мікроструктури сталі 20. Як і в недеформованому стані, основними складовими були ферит та пластинчастий перліт, об'ємна частка якого дорівнювала 20% (рис. 7.10, а).

Зі збільшенням ступеня пластичної деформації – до 25 % в зерні частково порушується суцільність пластин цементиту, а на межах зерен фериту утворюються включення цементиту розміром до 1,5–2,5 мкм. За попереднього пластичного деформування зі ступенем ($\xi=40\%$) поряд з більш тонкими пластинами цементиту виникають пластини з більшою товщиною, а інколи ділянки зернистого перліту (рис. 7.10).

Крім того, об'ємна частка перліту зменшується до 18 %. На межах зерен, а інколи і в зерні фериту, спостерігається утворення включень цементиту (рис. 7.10, б), які мають розмір 2,0–3,5 мкм [158].



а



б

Рисунок 7.10 – Мікроструктура сталі 20 після відпалу (а) та пластичного деформування ($\xi = 40\%$) (б), $\times 1000$

Можливо це можна пояснити тим, що в результаті деформації виникають дефекти структури і атоми вуглецю залишають цементит у перліті та сегрегують на ці дефекти утворюючи цементит, про що свідчать результати досліджень авторів [257]. Дослідження мікротвердості фериту сталі 20 показали, що попередня пластична деформація збільшує його числове значення (рис. 7.11).

Наведені результати у табл. 7.5 дають змогу якісно оцінити дефектність структури сталі 20 залежно від виду ступеня деформації. Зі збільшенням ступеня холодного пластичного деформування (ПД) зростає ступінь мікронапружень, густина дислокацій у фериті на глибині 200 мкм.

Проведені в даній роботі дослідження з вимірювання коерцитивної сили зразків в залежності від попередньої обробки зразків показали зростання мікротвердості зі збільшенням ступеня ПД (табл. 7.5).

Таблиця 7.5 – Залежність мікротвердості фериту H_μ , розміру кристалітів L , густини дислокацій ρ , ступеня мікронапружень у фериті та коерцитивної сили H_c від виду ступеня деформації

Вид попередньої обробки	ξ , % (ступінь деформації)	Розмір блоків у фериті L , Å	Ступінь мікронапружень у фериті	Густина дислокацій у фериті ρ , см ⁻²	Коерцитивна сила, H_c , А/см ²
Відпал	0	2110	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$5,02 \cdot 10^{10}$	18,6
Холодне ПД	7	2098	$2,56 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{10}$	20,56
	25	2051	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{11}$	25,51
	40	1992	$0,65 \cdot 10^{-3}$	$4,56 \cdot 10^{11}$	31,25

Підвищення коерцитивної сили для сплаву після деформації можна пояснити зміною дисперсності фаз, збільшенням густини дислокацій та зменшенням розмірів кристалітів.

Також, відомо, що зі збільшенням об'ємної частки карбідних виділень Fe_3C сфероїдальної форми коерцитивна сила повинна зростати [258]. Результати (табл. 7.5) свідчать про однозначні кореляційні залежності між характеристиками H_c з одного боку, та мікротвердістю, ступенем мікронапружень і густиною дислокацій з другого, у всіх дослідних зразках з сталі. Для отримання бороцементованих шарів, які б мали покращені механічні,

експлуатаційні та службові властивості необхідно визначити склад суміші та методику процесу насичення.

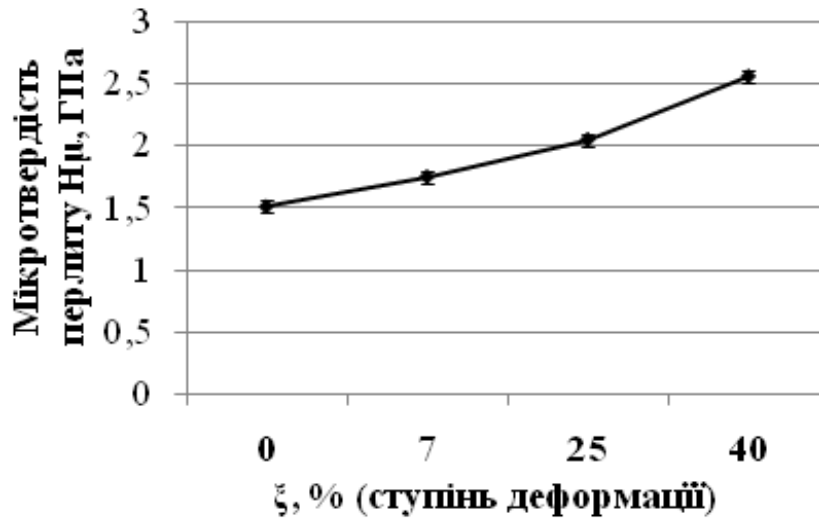


Рисунок 7.11 – Залежність мікротвердості перліту від ступеня попередньої пластичної деформації

В даній роботі для визначення вмісту карбіду бора в насичуючому середовищі окрім теоретичних розрахунків визначення межі розчинності бору та вуглецю в фазах, наведених вище, було виконано експериментальне дослідження впливу вмісту карбіду бору в насичуючому середовищі на формування поверхневих шарів. В результаті насичення поверхні сталі 20 бором та вуглецем з вмістом карбіду бору в насичуючій суміші 11–15 % мас. мікроструктура дифузійного шару представлена суцільним шаром боридів FeB і Fe_2B . Глибина боридного шару становить 90–100 мкм (рис. 7.12), а глибина дифузійного шару – 650–700 мкм.

У підшарку спостерігали незначне збільшення перлітної складової, у порівнянні з матрицею сталі. На межах зерен та частково в об'ємі зерна спостерігали утворення боридів Fe_2B та бороцементиту $Fe_3(CB)$ у незначній кількості. Слід зазначити, що перехід між підшарком та матрицею сталі буде різким. Результати дослідження методом шарового спектрального аналізу показали, що зі збільшенням глибини дифузійного шару відбувається різке

зменшення вмісту бору та вуглецю. При зменшенні вмісту карбіду бору в насичуючій суміші до 7–10 % спостерігається утворення на поверхні сталі 20 бориду Fe_2B .

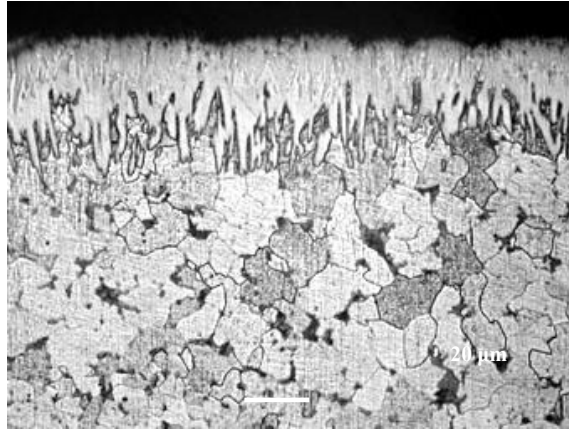


Рисунок 7.12 – Мікроструктура сталі 20 після насичення поверхні сталі 20 бором і вуглецем з вмістом в суміші карбіду бору 15 % мас., $\times 80$

Мікроструктура підшарку представлена боридами та борокарбідами. Глибина переривчастого боридного шару, який складався з бориду заліза Fe_2B , становить 40–70 мкм, а підшарку до 800 мкм. В підшарку спостерігається збільшення перлітної складової, порівняно з вихідною мікроструктурою низьковуглецевої сталі (рис. 7.13, а). При вмісті карбіду бору в насичуючій суміші 5–6 % на поверхні спостерігали утворення одиничних голок бориду Fe_2B (рис. 7.13, б) величиною 20–40 мкм на відстані 10–15 мкм від поверхні зразків та збільшення глибини підшарку до 2,0 мм. Відповідно до отриманих результатів, при зменшенні вмісту карбіду бора в насичуючому середовищі до 5 % мас. спостерігали утворення шарів різної морфології, що містили на поверхні бориди та монобориди.

Таким чином експериментально встановлено, що для отримання бороцементованих шарів на поверхні сталі необхідний вміст карбіду бору в суміші повинен становити не більше ніж 4 % (табл. 7.6). Для отримання поверхневих шарів, які не містять боридні шари, але мають велику глибину та

зціплення з матрицею, підвищену твердість за зносостійкість, був розроблений спосіб бороцементації.

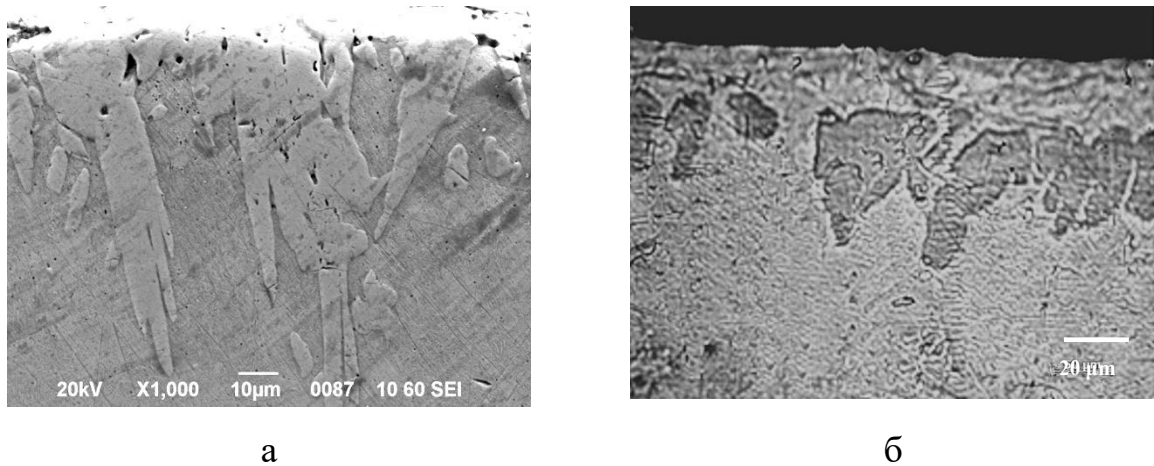


Рисунок 7.13 – Мікроструктура поверхні сталі 20 після насичення бором і вуглецем сталі 20 з вмістом в суміші карбіду бору: а) 9 % (мас.), б) 5–6 % мас., $\times 1000$

Склад суміші для насичення поверхні сталі бором та вуглецем був розроблений на підставі експериментальних даних та теоретичних результатів розрахунку розчинності вуглецю та бору в фазах, що утворюють бороцементований шар. Спосіб насичення бором та вуглецем металевих виробів, який включає нагрів в контейнері, в середовищі, що складається з двох частин, одна з яких розміщена в верхній частині контейнера та містить карбід бору та фторид натрію, друга частина середовища контейнера містить додатково карбонат натрію та хром, при наступному співвідношенні компонентів, мас. % від маси всього середовища: фторид натрію – 1,85–2,85, карбонат натрію – 2,0–3,5, хрому – 0,8–1,0 та деревно-вугільний карбюризатор – решта, заповнює решту об'єму контейнера, в ній розміщені деталі. Перед процесом насичення поверхні сталей бором та вуглецем здійснюють попереднє пластичне деформування зі ступенем деформації 7–40 %. Процес насичення поверхні сталі здійснюють в дві стадії: перша при температурі 780–800 °С, а друга при температурі 950–970 °С. Таке розміщення компонентів середовища, наявність карбіду бору, хрому, присутність фториду натрію та соди N_2CO_3 у середовищі забезпечує

надходження необхідної кількості атомів бору та вуглецю, що дозволяє отримати бороцементовані шари.

Таблиця 7.6 – Залежність глибини та мікротвердості дифузійної зони від вмісту карбіду бору в насичуючому середовищі

Вміст карбіду бора B_4C в насичуючому середовищі, %	Глибина боридного шару, мкм		Глибина дифузійної зони, мкм	Мікротвердість підшару, МПа
	FeB	Fe ₂ B		
11–15	30–50	90–100	750	320
7–10		40–70	800	324
4–6		20–30	2100	345

⁶ наявність соди карбонату натрію в насичуючому середовищі забезпечує додаткові атоми вуглецю, а хром сприяє утворенню борокарбідів легованих хромом. Попередня пластична деформація, нагрів та витримка при температурі 780–800 °С протягом 1 години дозволяє інтенсифікувати дифузію атомів бору за рахунок того, що в результаті попередньої пластичної деформації збільшується кількість шляхів дифузії. Крім того, бор є гомофільним елементом та коефіцієнт дифузії атомів бору у α -залізі більший, ніж у атомів вуглецю. Також слід зазначити, що бор підвищує дифузійну рухливість вуглецю та при подальшому підвищенні температури до 950–970 °С інтенсифікує дифузію атомів вуглецю [156].

З літературних джерел відомо, що існує критичний ступінь попередньої деформації $\psi_{кр}=18-30$ % сталі, який сприяє збільшенню глибини поверхневого шару після насичення [256]. Нагрів після попереднього пластичного деформування з критичним ступенем деформації призводить до збільшення дисперсності аустенітного зерна.

Як видно з табл. 7.7, попереднє пластичне деформування зі ступенем $\xi=25-28$ % сталі 20 призводить до збільшення глибини бороцементованого шару

порівняно з попередньо відпаленими зразками (табл. 7.7). Слід зазначити, що в результаті бороцементзації глибина бороцементованого шару збільшилась майже в 3 рази у порівнянні з цементованим за тих же технологічних умов отримання (табл. 7.7). Таким чином, при ПД зі ступенем 25–28 % відбувається збільшення шляхів дифузії для атомів бору та вуглецю, що добре узгоджується з результатами авторів [246] (табл. 7.7).

Таблиця 7.7 – Залежність мікротвердості перліту та глибини бороцементованого та цементованого шару від виду попередньої обробки

Вид обробки	ξ , %	H_{μ} , ГПа (на глибині 100 мкм бороцементованого шару)	Глибина бороцементованого шару, мм	H_{μ} , ГПа (на глибині 100 мкм цементованого шару)	Глибина цементованого шару, мм
Відпал	0	2,75	1,71	2,12	0,6
Холодне ПД	7	3,15	2,19	2,18	0,78
	25	3,68	2,38	2,21	0,91
	40	3,72	2,15	2,45	0,72

У поверхневому шарі попередньо відпалених зразків на глибині 50 мкм вміст бору складає 0,01 % мас., а вуглецю – 0,9 % мас.

Зі збільшенням глибини бороцементованого шару за результатами пошарового спектрального аналізу вміст бору різко зменшується (рис. 7.14.).

Після цементзації на межах зерен спостерігаються глобулярні виділення цементиту, а після бороцементзації – плоскогранні форми бориду Fe_2B , округлі включення бороцементиту $Fe_3(CB)$ та кубічного борокарбиду $Fe_{23}(CB)_6$ (рис. 7.15), що надає пояснення збільшення мікротвердості, у порівнянні з цементованими шарами (табл. 7.7).

Крім того, після хімічного травлення поверхні зразків боровмісні фази відрізняються забарвленням. Так, борид Fe_2B жовтий, а бороцементит $Fe_3(CB)$ ближчий до сірого. У попередньо відпаленому зразку після бороцементзації

перліт має більш дисперсну будову порівняно з перлітом, утвореним в результаті цементації (рис. 7.15, 7.16).

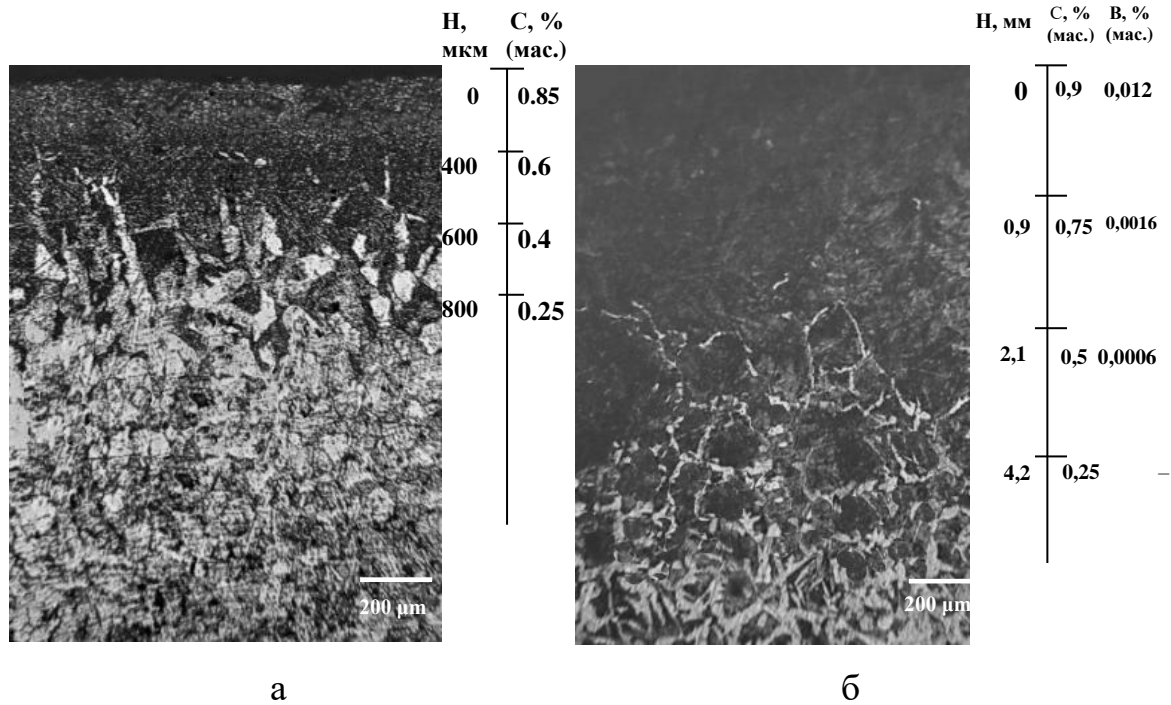


Рисунок 7.14 – Мікроструктура зразка сталі 20 (ХТО протягом 4 годин) після попереднього відпалу та розподіл вуглецю та бору за глибиною:
(а) цементованого шару, $\times 100$, (б) бороцементованого шару, $\times 50$

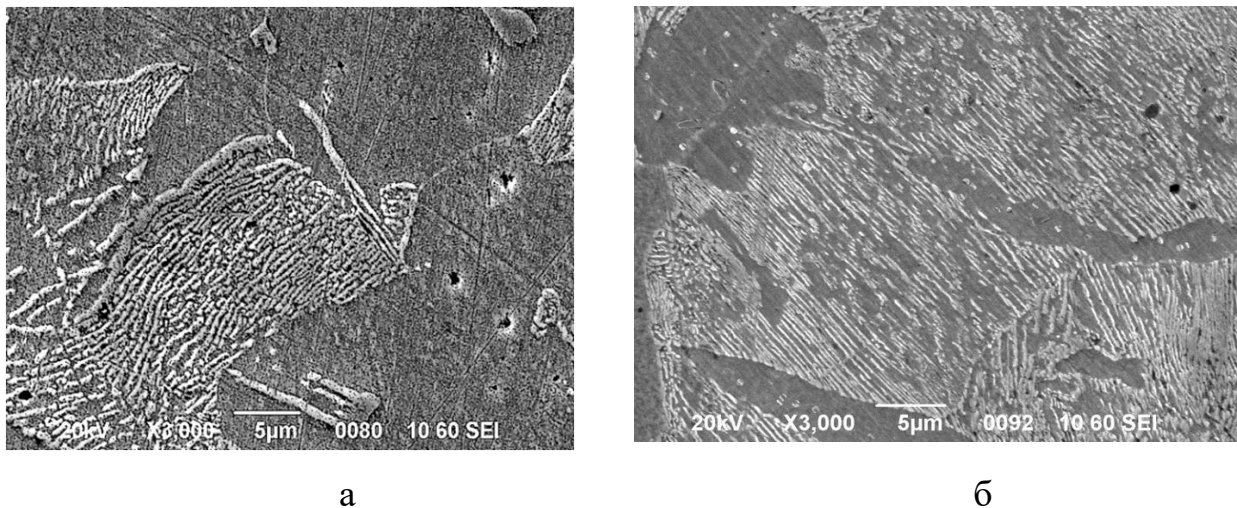


Рисунок 7.15 – Мікроструктура шару на глибині 0,5 мм: (а) після цементації, (б) бороцементації

В об'ємі зерна спостерігається дрібнодисперсні виділення бориду Fe_2B , бороцементиту $\text{Fe}_3(\text{CB})$ та кубічного борокарбїду $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ (рис. 7.14).

Бороцементит $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$ присутній як у вигляді окремих включень на межах зерен, так і в об'ємі зерна (рис. 7.15, б; 7.16).

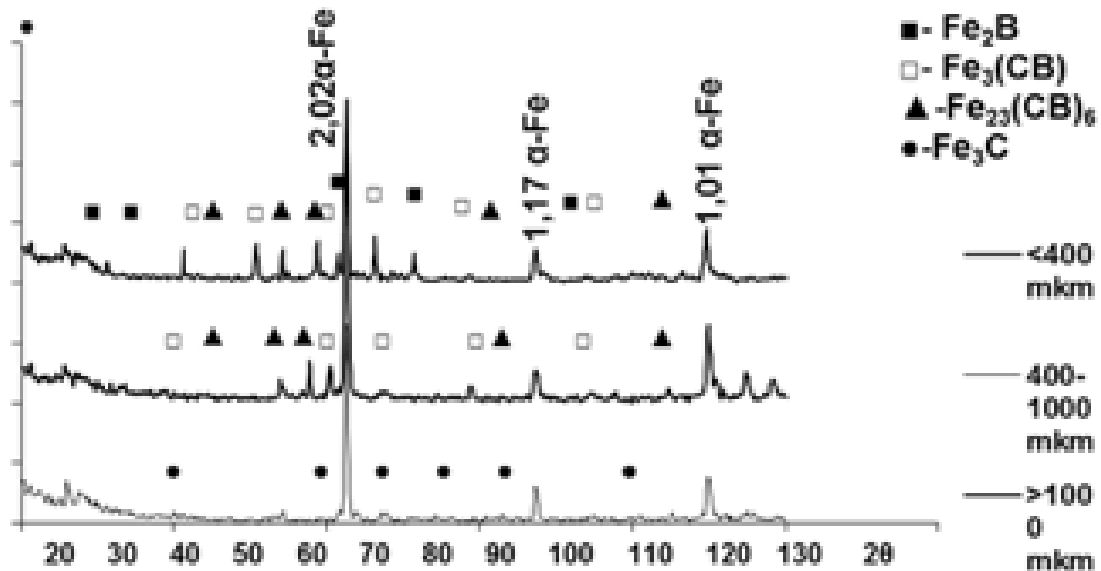


Рисунок 7.16 – Дифрактограма дифузійного шару зразку після бороцементації

При одночасному насиченні поверхні вуглецем і бором попередньо оброблених зразків сталі 20 потоки атомів бору та вуглецю дифундують пропорційно не тільки градієнтам власних концентрацій, але й градієнтам взаємного впливу.

В даній роботі було виконано розрахунок взаємодифузії бору та вуглецю. Для розрахунку коефіцієнтів дифузії бору та вуглецю необхідно враховувати взаємний вплив цих атомів на дифузію один одного (за умови $c_1 + c_2 + c_3 = 1$, де c_1 – концентрація вуглецю; c_2 – концентрація бору; c_3 – концентрація заліза).

Для знаходження коефіцієнтів дифузії вуглецю та бору при бороцементації можна перейти до розв'язання системи диференціальних рівнянь, які за зазначених вище умов мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_1}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D_{11} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} + D_{12} \frac{\partial C_2}{\partial x_2} \right) \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x_2} \left(D_{21} \frac{\partial C_1}{\partial x_1} + D_{22} \frac{\partial C_2}{\partial x_2} \right),\end{aligned}$$

де D_{11} – коефіцієнт дифузії вуглецю; D_{22} – коефіцієнт дифузії бору під дією власних градієнтів концентрації; D_{12} – коефіцієнт дифузії вуглецю під дією градієнта концентрації бору; D_{21} – коефіцієнт дифузії бору під дією градієнта концентрації вуглецю. Розв’язували цю систему рівнянь за таких крайових і початкових умов: $C_1(x, 0) = C_{10}$; $C_1(\infty, t) = C_{10}$, де C_{10} – вміст вуглецю в сталі 20; для бору – $C_2(x, 0) = 0$; $C_2(\infty, t) = 0$.

Для розрахунків коефіцієнтів взаємодифузії бору та вуглецю використовували методу, наведену раніше [14–16]. Результати обчислень коефіцієнтів дифузії бору та вуглецю показані в табл. 7.8. Коефіцієнт дифузії вуглецю при цементації сталі 20 при 1000 °С дорівнює $2,45 \cdot 10^{-7}$ см²/с [17], а за температури 1100 °С – $6 \cdot 10^{-7}$ см²/с [18], а у твердому розчині γ -заліза – вуглецю $1,26 \cdot 10^{-7}$ см²/с; бору $2,4 \cdot 10^{-7}$ см²/с [16].

Результати розрахунку показали, що при бороцементації поверхні сталі потоки атомів бору та вуглецю дифундують пропорційно не тільки градієнтам власних концентрацій, але і градієнтам взаємного впливу. Встановлено, що бор збільшує коефіцієнт дифузії атомів вуглецю, що пояснює збільшення глибини бороцементованого шару у порівнянні з цементованим, за тих же технологічних умов отримання (табл. 7.8). Вплив бору на коефіцієнт дифузії вуглецю можна пояснити тим, що бор є горофільним елементом [15, 16]. Відомо, що під час цементації на межах зерен можливе утворення цементиту Fe₃C [237]. Бор активніше взаємодіє з дефектами структури, ніж вуглець, і може утворювати на них надлишкові фази, що містять бор, відтісняючи вуглець [121].

Той факт, що бор частково витісняє вуглець з границь зерен аустеніту, може пояснити, чому бор у сплавах Fe–B–C зміщує критичну точку евтектоїдного перетворення A_{c1} в напрямку меншого вмісту вуглецю [10] та

чому в результаті бороцементації на межах зерен спостерігаються не глобулярні включення цементиту, а дрібнодисперсні включення бороцементиту $Fe_3(CB)$ (рис. 7.15, б). Крім того, в цементиті Fe_3C атоми бору можуть заміщати до 80 % (ат.) атомів вуглецю. Як відомо [10, 241], енергія Гіббса утворення бороцементиту $Fe_3(CB)$ менша за енергію Гіббса утворення цементиту Fe_3C , а також енергія зв'язку між атомами заліза та бору вища, ніж між атомами заліза та вуглецю [241]. Легування бором сплавів збільшує об'ємну частку бороцементиту та активність вуглецю [241]. Крім того, попереднє ПД змінює механізм дифузії бору – під час насичення поверхні сплавів дифузія відбувається не тільки на межах зерен аустеніту, але й в об'ємі зерна [256] (рис. 7.15).

Таблиця 7.8 – Результати розрахунку коефіцієнтів дифузії вуглецю та бору при бороцементації сталі 20

Вид попередньої обробки	ξ , % (ступінь ПД)	Коефіцієнт дифузії, cm^2/c			
		D_{11}	D_{12}	D_{21}	D_{22}
Відпал	0	$2,64 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4,56 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$
Холодне ПД	7	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6,49 \cdot 10^{-7}$
	25	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$3,81 \cdot 10^{-6}$	$9,82 \cdot 10^{-7}$

Таким чином, можна стверджувати, що бор впливає на дифузію вуглецю та збільшує його дифузійну активність, що пояснює першу стадію бороцементації – витримку при температурі 780–800 °С. При нагріві до високих температур в частині середовища з бормістячою складовою та фторидом натрію утворюються летучі борфтористі сполуки, які з конвекційними потоками потрапляють до поверхні деталей, що піддаються бороцементації. При цьому утворюються активні іони бору, що дифундують в поверхню деталей. Розміщення бормістячої суміші окремо від деталей, що піддаються бороцементації і використання складу з меншою кількістю карбиду бору, сприяє тому, що на поверхні виробів не утворюється суцільний шар боридів, який перешкоджає дифузії вуглецю і утворенню дифузійної зони з вуглецем, а також

не відбувається налипання суміші на поверхні деталей. Розміщення фториду натрію разом з дерево-вугільним карбюризатором сприяє утворенню більшої кількості активних атомів вуглецю, що дифундують в поверхню деталей і прискоренню процесу бороцементациї. Завдяки дослідженням, проведеним в даній роботі, розроблено спосіб бороцементациї, який дає змогу одержувати якісніші, однорідніші за структурою та зміцнені дрібнодисперсними бороцементовані шари більшої товщини, у порівнянні з цементованими (табл. 7.9).

Таблиця 7.9 – Залежність твердості мартенситу, опору поверхневому руйнуванню та відносної зносостійкості бороцементованого та цементованого шарів від виду попередньої обробки сталі

Вид попередньої обробки	ξ , % (ступінь ПД)	Бороцементованого шару			Цементованого шару		
		Твердість шару HRC	Мікротвердість	Відносна зносостійкість $\Delta m / \Delta m_{\text{ст}}$, %	Твердість шару HRC	Мікротвердість	Відносна зносостійкість $\Delta m / \Delta m_{\text{ст}}$, %
Відпал	0	64,5	0,6	1,82	58,2	0,72	1,36
Холодне ПД	7	65,4	0,66	1,88	59,1	0,73	1,42
	25	67,5	0,68	1,94	60,8	0,75	1,53
	40	68,6	0,67	2,01	61,7	0,76	1,59

В результаті бороцементациї спостерігається збільшення глибини бороцементованого шару у 2 рази в порівнянні зі зразками, які цементували. Це дозволяє зробити висновок про те, що присутність бору в насичуючому середовищі та ПД інтенсифікують дифузію вуглецю, дозволяють покращити фізично-хімічні властивості бороцементованого шару та зменшити час насичення поверхні зразків. Цей спосіб може бути використаний для зміцнення сталевих виробів, що зазнають поверхневий знос. Після ХТО деталі підлягають термообробці (ТО): нагріву до температури 780–800 °С та швидкому охолодженню у воді або маслі зі швидкістю ~100 °С/с, потім відпуску при 180–200 °С протягом 1–1,5 годин. Після ТО зразків бороцементований шар має до

30 % більшу твердість та відносну зносостійкість та до 20–30 % меншу мікрокрихкість у порівнянні з цементованим шаром (табл. 7.9).

Таким чином, наявність бору у насичуючому середовищі та попереднє пластичне деформування інтенсифікують дифузію атомів вуглецю, дозволяють поліпшити механічні властивості бороцементованого шару та зменшити час насичення поверхні зразків.

Практичне значення отриманих результатів. Спосіб поверхневого зміцнення сталей шляхом бороцементзації може бути використаний на підприємстві ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» для підвищення експлуатаційної надійності як окремих деталей, так і машин та механізмів в цілому для зниження їх собівартості у порівнянні із деталями із легованих сталей дорівартістними хімічними елементами, що підтверджено відповідним актом впровадження (додаток В).

7.5. Висновки до розділу 7

1. Показано, що межа розчинності бору та вуглецю в твердому розчині на основі α -заліза за результатами експериментальних даних становить 0,00012 % мас. та 0,006 % мас. при кімнатній температурі. При збільшенні вмісту бору та вуглецю відбувається утворення фаз Fe_2B , $\text{Fe}_3(\text{CB})$, $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$. Вперше в роботі з застосуванням квазіхімічного методу отримано залежність вільної енергії твердого розчину α -заліза від температури та визначено межу розчинності вуглецю та бору в фериті. Показано, що ферит може містити до 0,016 % мас. вуглецю та до 0,00025 % мас. бору в залежності від температури. Показано, що найбільший зсув евтектоїдної точки спостерігається при вмісті бору до 0,004 % мас. При збільшенні вмісту бору в сплаві до 0,01 % мас. відбувається зсув евтектоїдної точки вліво до 0,21 % мас. вмісту вуглецю та зменшується ділянка аустеніту. Подальше збільшення числового значення вмісту бору в сплаві майже не призводить до зсуву евтектоїдної точки. В даній роботі на основі експериментальних даних отриманий вертикальний переріз діаграми стану системи Fe–B–C. Вперше з застосуванням квазіхімічного методу

отримано залежність вільної енергії твердого розчину γ -заліза та визначено межу розчинності в твердому розчині вуглецю та бору в залежності від температури. Показано, що максимальна масова частка бору в аустеніті може складати до 0,0136 % мас., а вуглецю до 1,12 % мас., що дає змогу прогнозувати фазовий склад сплавів в залежності від вмісту бору та вуглецю в сплаві.

2. Показано, що легування вуглецем бориду Fe_2B призводить до незначної деформації кристалічної решітки та впливає на фізичні характеристики бориду. Вперше з використанням квазіхімічного методу теоретично отримано вільну енергію бориду Fe_2B та визначено вміст в цій фазі вуглецю. Виявлено, що вуглець може заміщати до 3–8 % атомів бору в фазі Fe_2B в залежності від температури. При високих температурах розчинність вуглецю в даній фазі зростає.

3. У роботі досліджено вплив вуглецю на структурні та фізичні властивості монобориду заліза FeB у сплавах системи $\text{Fe}-\text{B}$ з масовим вмістом вуглецю 0,05–0,80% і бору 9,0–15,0% , інше – залізо. Показано, що легування вуглецем бориду FeB призводить до деформації кристалічної решітки та впливає на фізичні характеристики бориду. За допомогою квазіхімічного методу отримано вільну енергію монобориду FeB та визначено вміст в цій фазі вуглецю. Вперше з використанням квазіхімічного методу показано, що вуглець може заміщати до 4% атомів бору в фазі FeB в залежності від температури. При високих температурах розчинність вуглецю в даній фазі зростає. Отримані в роботі розрахункові дані добре узгоджуються з експериментальними результатами.

4. Показано, що в результаті насичення поверхні сталі 20 бором та вуглецем з вмістом карбиду бору в насичуючій суміші 11–15 % мас. мікроструктура дифузійного шару представлена суцільним шаром боридів FeB і Fe_2B . При зменшенні вмісту карбиду бору в насичуючій суміші до 7–10 % спостерігається утворення на поверхні сталі 20 бориду Fe_2B . При вмісті карбиду бору в насичуючій суміші 5–6 % на поверхні спостерігали утворення одиничних голок бориду Fe_2B , розміром 20–40 мкм на відстані 10–15 мкм від поверхні зразків.

5. Результати розрахунків взаємного впливу бору та вуглецю на дифузю один одного показали, що бор інтенсифікує дифузю вуглецю, а вуглець

– бору. Це пояснює збільшення вмісту вуглецю по глибині дифузійної зони, у порівнянні з цементованими зразками за тих же технологічних умов.

6. Експериментальні та розрахункові результати дозволили отримати зв'язок між вмістом карбїду бору в насичуючому середовищі для бороцементациї. Було визначено раціональний вміст карбїду бору в насичуючому середовищі, що дозволило розробити спосіб бороцементациї та отримати поверхневі шари, які мають високу твердість та не містять карбїдної сітки.

7.6. Список використаних джерел у розділі 7

У розділі використані джерела [10, 108, 123–127, 135, 137, 143, 155–156, 158, 173, 175, 182–183, 187, 242, 253, 252–258]. Їх найменування представлені у загальному списку використаних джерел.

Результати глави 7 надруковані в статтях [1, 3, 11, 15, 18, 27, 43, 45, 48, 51] з списку опублікованих праць за темою дисертації.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі зроблено теоретичне обґрунтування та запропоновано вирішення актуальної науково-практичної проблеми підвищення механічних властивостей сплавів на основі розвитку наукових положень про закономірності впливу температури нагріву сплавів вище лінії ліквідусу, швидкостей охолодження, хімічного складу та режимів термічної обробки, особливостей дифузії, що відображено у висновках:

1. Теоретично отримано лінію термодинамічної стійкості: бінарних сплавів Fe–B, Al–Cu та Pb–Sb, системи Fe–B–C та вуглецевих сталей (C=0,35–0,65 % мас.) та показано, що для значного зменшення кількості термодинамічних мікрокомплексів в розплаві треба виконати нагрів на 150–170 °C вище лінії ліквідусу. Термодинамічну стійкість сплавів може бути використано для прогнозування та керування фазовим складом сплавів.

2. Встановлено, що нагрів вище лінії ліквідусу до 150–170 °C та охолодження зі швидкістю 10–10³ °C/c бінарних модельних сплавів (Fe–B, Al–Cu та Pb–Sb) сприяє зменшенню кількості первинних фаз, швидкості корозії – до 20–35 % та крихкості сплавів – на 20–30 %. Крім того, покращуються триботехнічні властивості сплавів (відносна зносостійкість стає більшою на 30–45 %), порівняно зі зразками без такого нагріву вище лінії ліквідусу.

3. Теоретично побудовано поверхню термодинамічної стійкості та показано, що нагрів розплаву Fe–B–C не менш ніж на 150–180 °C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C, в залежності від вмісту бору та вуглецю в сплаві, призведе до зменшення кількості термодинамічно стійких мікрокомплексів. За результатами експериментальних досліджень побудовано об'ємну поверхню ліквідусу сплавів системи Fe–B–C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C та визначено концентраційні інтервали первинних фаз при кристалізації в залежності від вмісту бору та вуглецю, що дозволяє спрогнозувати фазовий склад при затвердінні розплаву. Виконано уточнення температури та вмісту бору і вуглецю щодо точки перетину двох моноваріантних

евтектик та лінії перитектики – при вмісті бору 2,9 % мас. і вуглецю 1,3 % мас., та температурі 1102 °С.

4. Із застосуванням вдосконаленого квазіхімічного методу проведено розрахунок розчинності вуглецю, марганцю та кремнію в сплаві системи Fe – Mn – Si – C: в δ -фериті може розчинитись до 0,9 % мас. вуглецю, марганцю до 3,5 % мас., кремнію – 0,25 % мас. Надлишок елементів відтісняється в розплав, та починається утворення дендритів твердого розчину γ -заліза, в яких за результатами розрахунків максимальний вміст вуглецю може досягати 1,76 % мас., марганцю 2,43 % мас. та кремнію 0,93 % мас. Максимальна розчинність елементів в α -фериті становить: вуглецю – 0,017 % мас., марганцю – 1,5 % мас., кремнію – 1,3 % мас. На основі цих результатів визначено перспективні композиції вмісту марганцю та кремнію в сталях, що містять 0,5–0,65 % мас. вуглецю. Отримані результати дозволяють визначити раціональний вміст вуглецю, кремнію, марганцю в сталях.

5. Встановлено взаємний вплив марганцю та кремнію на утворення δ -фериту при безперервному литті сталей. Показано, що щоб уникнути формування δ -фериту потрібно, щоб сталь містила марганцю $\geq 0,7$ % мас., кремнію $\geq 0,45$ % мас.

6. Встановлено вплив нагріву вуглецевої сталі (0,5–0,65 % мас.) на 150 °С вище лінії ліквідусу та подальшого охолодження зі швидкостями 10–10³ °С/с при кристалізації на фазовий склад та механічні властивості. Показано, що такий нагрів вище лінії ліквідусу приводить до зменшення різнозернистості, розмірів зерен у 2–2,5 рази, дисперсності перліту, утворення окремих дрібнодисперсних дендритів твердого розчину γ -заліза, що майже не мають осі другого порядку у порівнянні зі сталями без такого нагріву вище лінії ліквідусу. Об'ємна частка ділянок, що містять мікросегрегацію елементів (марганцю та кремнію), зменшилась від 15–18 % до 2 % у порівнянні зі зразками без нагріву вище лінії ліквідусу. Ділянки з близьким хімічним складом розподілені більш рівномірно, що дозволяє припустити більшу ступінь однорідності розподілу хімічних елементів.

7. Теоретично встановлено, що при додатковому мікролегуванні титаном межа розчинності в α -фериті становить $\leq 0,016$ % мас. вуглецю, марганцю $\leq 1,3$ % мас., кремнію $\leq 1,0$ % мас., а титану $\leq 0,5$ % мас. Показано, що додаткове легування сталі титаном, алюмінієм та азотом призводить до зменшення максимального вмісту кремнію, марганцю та вуглецю в α -залізі й призведе до збільшення видів включень, що підвищить пластичність та твердість сталей. Показано, що розчинність цих елементів у порівнянні з їх розчинністю в бінарних та тернарних системах зменшується, що дає змогу пояснити збільшення видів включень, пластичності та твердості сталі, мікролегованої титаном.

8. Встановлено, що в структурі сталі дослідно-промислової марки К, мікролегованої алюмінієм, титаном та азотом, після лиття спостерігається утворення оксидів, нітридів, карбонітридів та багатошарових включень, які розташовані на границях зерен та в об'ємі зерна. Встановлено, що багатошарові включення мають розміри 2–5 мкм, в центрі яких знаходиться метастабільний оксид $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, оточений нітридом $(Ti_{0,3} Fe_{0,2})(N_{0,3} C_{0,2})$. Після деформаційного та термічного оброблення в структурі сталі залишаються карбіди, нітриди та карбонітриди титану. Отже, при додатковому мікролегуванні сталей комплексом алюміній–титан–азот після лиття спостерігали утворення багатошарових включень, що негативно впливатиме на механічні властивості сталей.

9. Встановлено, що мікролегування алюмінієм та азотом сталі марки К збільшує показники границі міцності та плинності, пластичності на 10–15 % за рахунок зменшення різнозернистості, дисперсності включень після деформаційного та термічного оброблення, у порівнянні зі сталлю К та мікролегованою комплексом алюміній–титан–азот. Сталь марки К, що мікролегована алюмінієм–азотом, може бути рекомендована для промислового використання.

10. Встановлено, що нагрів на 150 °С (1650 ± 10 °С) вище лінії ліквідусу та охолодження на повітрі зі швидкістю $1,5$ °С/с для вуглецевих сталей (К, К1 та

K2), з підвищеним вмістом марганцю та кремнію, сприяє збільшенню міцності на 42 %, а плинності – на 20 % у порівнянні з показниками цих же сталей без такого нагріву вище лінії ліквідусу.

11. За допомогою вдосконаленого квазіхімічного методу та експериментальних досліджень обґрунтовано раціональний вміст бору та вуглецю в насичуючій суміші для бороцементациї. За результатами теоретичних розрахунків розчинності в фазах для отримання бороцементованих шарів, що не матимуть боровані шари, вміст карбиду бору в насичуючому середовищі повинен не перевищувати 4–5 %.

12. Розроблено спосіб бороцементациї, що дозволив отримати бороцементовані шари глибиною до 2,2 мм, зміцнені дрібнодисперсними борокарбідами. Твердість яких буде до 15–20 % вищою, а відносна зносостійкість до 20–35 %, а мікрокрихкість меншою до 20–30 %, у порівнянні з цементованими зразками, отриманими за тих же технологічних умов. Отриманий спосіб насичення поверхні металевих сплавів на основі заліза бором та вуглецем захищено патентом України.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Srivastava R. M., Eckert J., Löser W., Dhindaw B. K., Schultz L. Cooling rate evaluation for bulk amorphous alloys from eutectic microstructures in casting processes. *Materials Transactions*. 2002. Vol. 43, No. 7. P. 1670–1675.
2. Murray J. L. The aluminium-copper system. *International Metals Reviews*. 1985. Vol. 30, No. 5. P. 211–235.
3. Eskin D., Du Q., Ruvalcaba D., Katgerman L. Experimental study of structure formation in binary Al–Cu alloys at different cooling rates. *Materials Science and Engineering: A*. 2005. Vol. 405(1–2). P. 1–10.
4. Perepezko J. H. Solidification of highly supercooled liquid metals and alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1993. Vol. 156–158, Part 2. P. 463–472.
5. Fu H., Zhou Q., Jiang Z. A study of the quenching structures of Fe–B–C Alloy. *Materials Science & Engineering Technology*. 2007. Vol. 38, Issue 4. P. 299–302.
6. Hibino T., Bitoh T. Ternary Fe–B–C and quaternary Fe–B–C–Si amorphous alloys with glass transition and high magnetization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 707. P. 82–86.
7. Kanibolotsky D. S., Bieloborodova O. A., Kotova N. V., Lisnyak V. V. Thermodynamic properties of liquid Al–Si and Al–Cu alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002. Vol. 70. P. 975–983.
8. Xiao B., Feng J., Zhou C. T., Xing J. D., Xie X. J., Cheng Y. H., Zhou R. The elasticity, bond hardness and thermodynamic properties of X_2B ($X=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W$) investigated by DFT theory. *Physica B: Condensed Matter*. 2010. Vol. 405, Issue 5. P. 1274–1278.
9. Apostol F., Mishin Y. Interatomic potential for the Al–Cu system. *Physical Review B*. 2011. Vol. 83. P. 054116 (8 p.).
10. Філоненко Н. Ю. Дослідження термодинамічних функцій фаз, що містять бор системи Fe–B–C. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 2. С. 370–373.
11. Fu H. A study on the microstructures and properties of cast Fe–B–C. *Alloy Nonferrous Metals*. 2005. № 9. P. 113–116.

12. Zhao G., Li Z., Liu M., Zhengyuan H. Study on influence of boron on properties of Fe–1.0C–B. *Alloy Hot Working Technology*. 2011. № 15. P. 113–117.
13. Song Xu., Fu H., Yang J. Effect of heat treatment on microstructure and properties of wear resistant cast Fe–C–B alloy. *Transactions of Materials and Heat Treatment*. 2008. № 10. P. 164–170.
14. Бабаченко А. И., Тогобицкая Д. Н., Кононенко А. А., Снигура И. Р., Кукса О. В. Обоснование выбора легирующих и микролегирующих элементов для улучшения механических свойств железнодорожных колес. *Сталь*. 2020. № 11. С. 61–66.
15. Бабаченко А. И., Кононенко А. А., Кныш А. В., Хулин А. Н., Дементьева Ж. А., Шпак Е. А. Влияние твердости и химического состава железнодорожных колес на стойкость к образованию дефектов на поверхности катания. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2013. № 1. С. 53–56.
16. Nikitin L. P., Kandalova V.I., Nikitin E. G. Effect of melt overheating, cooling and solidification rates on Al–16wt.%Si alloy structure. *Materials Science and Engineering: A*. 2002. Vol. 332(1–2). P. 371–374.
17. Maisuradze M. V., Yudin Y. V., Kuklina A. A., Lebedev D. I. Effect of heat treatment on mechanical properties and microstructure of advanced high-strength steel. *Metal Science and Heat Treatment*. 2023. Vol. 64. P. 522–527
18. Guo J., Wen G., Tang P., Fu. J., and Gu S. Analysis of crack susceptibility of peritectic steels based on surface roughness. *Steel Research International*. 2019. Vol. 91, Issue 2. P. 1900376 (7 p.).
19. Qu T., Wang D., Wang H., Hou D., Tian J. Effect of magnesium treatment on the hot ductility of Ti-bearing peritectic steel. *Metals*. 2020. Vol. 10(10). P. 1282 (11 p.).
20. Griesser S., Bernhard C., Dippenaar R. Effect of nucleation undercooling on the kinetics and mechanism of the peritectic phase transition in steel. *Acta Materialia*. 2014. Vol. 81. P. 111–120.
21. Aoued S., Danoix F., Allain S. Y. P., Gaudez S., Geandier G., Hell J.-C., Soler M., Gouné M. Microstructure evolution and competitive reactions during quenching and partitioning of a model Fe–C–Mn–Si alloy. *Metals*. 2020. Vol. 10(1). P. 137–143.

22. Mirzayev D. A., Mirzoev A. A., Buldashev I. V., Okishev K.Yu. Metastable equilibrium between cubic and tetragonal ferrites in Fe–C alloys with excluded carbide formation. *Physics of Metals and Metallography*. 2018. Vol. 119, No. 12. P. 1148–1153.
23. Presoly P., Six J., Bernhard C. Thermodynamic optimization of individable steel database by means of systematic DSC measurements according the CALPHAD approach. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 119(1). P. 012013(8).
24. Guo H., Purdy G. R., Enomoto M., Aaronson H. I. Kinetic transitions and substitutional solute (Mn) fields associated with later stages of ferrite grow thin Fe–C–Mn–Si. *Metallurgical and material stransactions A*. 2006. Vol. 37(6). P. 1721–1729.
25. Qiu C., Zurob H. S., Hutchinson C. R. The coupled solute drag effect during ferrite grow thin Fe–C–Mn–Si alloys using controlled decarburization. *Acta Materialia*. 2015. Vol. 100. P. 333–343.
26. Shah V., Krugl M., Offerman S. E., Sietsma J., Hanlon D. N. Effect of silicon, manganese and heating rate on the ferrite recrystallization kinetics. *ISIJ International, Advance Publication by J-STAGE*. 2020. Vol. 60(6). P. 1312–1323.
27. You D., Bernhard C., Michelic S., Wieser G., Presoly P. On the modelling of microsegregation in steels involving thermodynamic databases. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 119. P. 012027 (9 p.).
28. Liu K., Cheng S., Li Y. Study of crack sensitivity of peritectic steels. *Coatings*. 2022. Vol. 12(1). P. 15(7 p.).
29. Herrera-Trejo M., Alfaro L E., Jose J. R., Mondragon J. J. R., Castro-Roman M., Tovar H. S. Effect of solidification path and contraction on the cracking susceptibility of carbon peritectic steels. *Metals and Materials International*. 2010. Vol. 16, No. 5. P. 731–737.
30. Pu D., Wen G., Fu D., Tang P., Guo J. Study of the effect of carbon on the contraction of hypo-peritectic steels during initial solidification by surface roughness. *Metals*. 2018. Vol. 8(12). P. 982–991.

31. Ciaś A. Chemical Reactions During Sintering of Fe–Cr–Mn–Si–Ni–Mo–C steels with special reference to processing in semi-closed containers. *Science of Sintering*. 2015. Vol. 47(1). P. 61–69.
32. Tu Y., Huang L., Zhang Q., Zhou X., Jiang J. Effect of Si on the partitioning of Mn between cementite and ferrite. *Materials Science and Technology*. 2018. Vol. 34(7). P. 780–785.
33. Zhu Z., Liang Y. J. Modeling composition design of low-alloy steel's mechanical properties based on neural networks and genetic algorithms. *Materials*. 2020. Vol. 13(23). P. 5316 (23 p.).
34. Gürol U., Kurnaz S. C. Effect of carbon and manganese content on the microstructure and mechanical properties of high manganese austenitic steel. *Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy*. 2019. 56(00). P. 1–9.
35. Pierce D. T., Coughlin D. R., Clarke K. D., De M., Poplawsky E., Williamson J. D., Mazumder D. L., Speer B., Hood J. G., Clarke A. J. Microstructural evolution during quenching and partitioning of 0.2C–1.5Mn–1.3 Si steels with Cr or Ni additions. *Acta Materialia*. 2018. Vol. 151. P. 454–469.
36. Tanaka Y., Takaki S., Tsuchiyama T., Uemori R. Effect of grain size on the yield stress of cold worked iron. *ISIJ International*. 2018. No. 10, Vol. 58. P. 1927–1933.
37. Zhanga X., Corrika C., Liua C., Prabhakara M., Rohwerder M. Selective oxidation of ternary Fe–Mn–Si alloys during annealing process. *Corrosion Science*. 2020. P. 108859 (14 p.).
38. Bernhard M., Presoly P., Bernhard C., Hahn S., Sergiu I. Assessment of analytical liquidus equations for Fe–C–Si–Mn–Al–P–alloyed steels using DSC DTA techniques. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2021. Vol. 52B. P. 2821–2831.
39. Kurz W., Rappaz M., Trivedi R. Progress in modelling solidification microstructures in metals and alloys. Part II: dendrites from 2001 to 2018. *International Materials Reviews*. 2021. Vol. 66(1). P. 30–76.
40. Kurz W., Fisher D. J., Trivedi R. Progress in modelling solidification microstructures in metals and alloys: dendrites and cells from 1700 to 2000. *International Materials Reviews*. 2018. Vol. 64(6). P. 1743–2804.

41. Ефимова В. А. Специальные способы литья: Справочник. Москва: Машиностроение, 1991. С. 436.
42. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. Москва: Металлургия, 1982. С. 168.
43. Elmer J W. The influence of cooling rate on the microstructure of stainless steel alloys. Thesis (Ph. D.) United States: 1988. N. 10. P.135–156.
44. Chen R., Shi Y., Xu Q., Liu B. Effect of cooling rate on solidification parameters and microstructure of Al-7Si-0.3Mg-0.15Fe alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014. Vol. 24(6), P. 1645–1652.
45. Khan I., Mostafa A. O., Aljarrah M., Essadiqi E., Medraj M. Influence of cooling rate on microsegregation behavior of magnesium alloys. *Journal of Materials*. 2014. Vol. 2014(12). P. 1–18.
46. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука. 1975. С. 592.
47. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости. К.: Из.-во. АН Украины. 1956. С. 568.
48. Dutta B., Rettenmayr M. Effect of cooling rate on the solidification behaviour of Al–Fe–Si alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2000. Vol. 283 (1–2), P. 218–224.
49. Гаврилин И. В. Строение жидкой и твердой фаз в литейных сплавах в твердожидком состоянии. *Металлургия машиностроения*. 2007. № 6. С. 9–11.
50. Гаврилин И. В. Кластеры – фуллерены – фракталы в жидких литейных сплавах. *Металлургия машиностроения*. 2009. № 5. С. 30–33.
51. Janerka K., Bartocha D., Szajnar J., Jezierski J. The carburizer influence on the crystallization process and the microstructure of synthetic cast iron. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2010. Vol. 55, No. 3. P. 851–859.
52. Janerka K., Pawlyta M., Bartochav D., Jezierski J. Carburiser properties transfer into the structure of melted cast iron. *Materials Processing Technology*. 2014. Vol. 214, No. 4. P. 794–801.
53. Бестужев Н. И., Бестужев А. Н. Кластерный механизм образования зародышей и закономерности первичной кристаллизации литейных сплавов (на примере высокохромистых чугунов). *Литье и металлургия*. 2005. № 3. С. 37–42.

54. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурная теория кристаллизации металлов. *Литье и металлургия*. 2020. № 3. С. 7–9.
55. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. К.: Наукова думка, 1956. 568 с.
56. Романова А. В. Некоторые вопросы исследования структуры жидких металлов и сплавов. в кн. *Металлофизика*. вып. 37, К.: Наукова думка, 1971. С. 3–14.
57. Гельд П. В., Баум Б. А., Тягунов Г. В. и др. Связь свойств металлов в жидком и твердом состоянии. Свойства расплавленных металлов. Москва: Наука, 1974. С. 7–10.
58. Котлярский Ф. М., Борисов Г. П., Дука В. М. и др. Термовременная обработка алюминиевых сплавов. *Процессы литья*. 2012. № 3. С. 42–52.
59. Кондратюк С. Е., Пархомчук Ж. В., Токарева О. О., Вейс В. І. Структура і властивості литих сталей у зв'язку з термодинамічними параметрами обробки і кристалізації розплаву. *Металознавство та обробка металів*. 2019. № 2. С. 32–43.
60. Кондратюк С. Є., Вейс В. І., Пархомчук Ж. В., Шевченко Г. І. Градієнтність структури і властивості сталевих виливків. *Металознавство та обробка металів*. 2021. № 3. С. 3–14.
61. Тягунов Г. В. Связь свойств расплава со структурой и свойствами твердого металла. *Литейн. пр-во*. 1988. № 2. С. 4–9.
62. Баум Б. А., Тягунов Г. В., Барышев Е. Е., Цепелев В. С. Фундаментальные исследования физико-химии металлургических расплавов. М.: Академкнига, 2002. С. 214–228.
63. Marker M. C. J., Duarte L. I., Leinenbach Ch., Richter K. W. Characterization of the Fe-rich corner of Al–Fe–Si–Ti. *Intermetallics*. 2013. Vol. 39. P. 38–49.
64. Hidayat T., Shishin D., Jak E., Deckerov S. Thermodynamic reevaluation of the Fe–O system. *Calphad*. 2015. Vol. 48. P. 131–144.
65. Caron M., Gagnon G., Fortin V., Currie J. F., Ouellet L., Tremblay Y., Biberger M., Reynolds R. Calculation of a Al–Ti–O–N quaternary isotherm diagram

for the prediction of stable phases in TiN/Al alloy contact metallization. *Applied Physics*. 1996. Vol. 79. P. 4468–4475.

66. Miyamoto G., Oh J.C., Hono K., et al. Effect of partitioning of Mn and Si on the growth kinetics of cementite in tempered Fe–0.6 mass % C martensite. *Acta Materialia*. 2007. Vol. 55(15). P. 5027–5038.

67. Rajput S.K, Chaudhari G.P, Nath S.K. Characterization of hot deformation behavior of a low carbon steel using processing maps, constitutive equations and Zener-Hollomon parameter. *Journal of Materials Processing Technology*. 2016. Vol. 237. P. 113–125

68. Głowacz P., Tenerowicz-Żaba M., Sułowski M., Konstany J. Sintered Fe–Mn–Si–C steels. *International Journal “NDT Days”*. 2019. Vol. II, Issue 3. P. 300–306.

69. Hua Y., Zhao B. Phase equilibria in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–MnO–SiO}_2$: Thermodynamic and Application. In book: *11th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*. 2020. P. 183–193.

70. Haccuria E., Hayes P. C., Jak E. Phase equilibria studies of the MnO– $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ system in equilibrium with metallic alloy. Part 1: development of the technique and determination of liquidus isotherms between 1423 K and 1523 K. *Int J Mater Res*. 2014. Vol. 105(10). P. 941–952.

71. Roghani G., Jak E., Hayes P. C. Phase equilibrium studies in the MnO– $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ system. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2002. Vol. 33(6). P. 827–838.

72. Bale C.W., Belisle E., Chartrand P., Deckerov S. A., Eriksson G., Gheribi A. E., Hack K., Jung I. H., Kang Y. B., Melancon J., Pelton A. D., et al. FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2016. Vol. 54. P. 35–53.

73. Hidayat T., Shishin D., Deckerov S. A., Jak E. Experimental study and thermodynamic re-optimization of the FeO– $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2017. Vol. 38. P. 477–492.

74. Jung I., Eriksson G., Wu P., Pelton A. Thermodynamic modeling of the Al_2O_3 – Ti_2O_3 – TiO_2 system and its applications to the Fe–Al–Ti–O inclusion diagram. *ISIJ International*. 2009. Vol. 49, No. 9. P. 1290–1297.
75. Zi Z., Fu Z., Yan L. Effect of thermomechanical control processing on microstructure and mechanical properties of Fe–0,2C–1,44Si–1,32Mn hot rolled TRIP Steel. *Journal of iron and steel research, International*. 2010. Vol. 17(7). P. 44–50.
76. Lee H., Koh H. J., Seoa C., Kim N. J. Microstructure and tensile properties of hot-rolled Fe–C–Mn–Si–Cu multiphase steel. *Scripta Materialia*. 2008. Vol. 59. P. 83–86.
77. Aburto-Perdomo E., Duran-Nucez A., Ramirez-Ledesma A. L, Juarez-Islas J. A. On the relationship microstructure/properties on yield strength of a Fe–C–Mn steel. *Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 1723. P. 012001(6 p.).
78. Enaldieva O., Orkvasov T., Ponezhev M., Sozaev V. Contact melting of lead-based solid solutions and metals. *Technical Physics Letters*. 2005. Vol. 31(9). P. 765–766.
79. Mrowka-Nowotnik G., Sieniawski J., Wierzbinska M. Intermetallic phase particles in 6082 aluminium alloy. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2007. Vol. 28(2). P. 69–76.
80. Dolata-Grosz A., Dyzia M., Leziona J. Solidification analysis of AMMCs with ceramic particles. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2007. Vol. 28(7). P. 401–404.
81. Finney J. L. Fundamentals of physics Vol. III - Structure of Solids and Liquids: Crystallography. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). 2019. P. 1–11.
82. Stanley H. E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena (International Series of Monographs on Physics) Reprint Edition. Oxford University Press; Reprint edition. 1987. 336 p.
83. Geuser F., Gable B. M., Muddle B. C. CALPHAD based kinetic Monte Carlo simulation of clustering in binary Al–Cu alloy. *Philos Mag*. 2011. Vol. 91(327). P. 48–53.
84. Liu D., Zhang L., Du Y., Xu H., Liu S., Liu L. Assessment of atomic mobilities of Al and Cu in fcc Al–Cu alloys. *CALPHAD*. 2009. Vol. 33. P. 761–769.

85. Goedecke T., Sommer F. Solidification behavior of the Al_2Cu phase. *Z. Metallk.* 1996. Vol. 87. P. 581–586.
86. Liu H., Papadimitriou I., Lin F., Lorca J. Precipitation during high temperature aging of Al–Cu alloys: a multiscale analysis based on first principles calculations. *Acta Materialia*. 2019. Vol. 167. P. 121–135.
87. Wolverton C. Entropically favored ordering: The metallurgy of Al_2Cu revisited. *Physical review letters*. 2001. Vol. 86, No. 11. P. 5518–5521.
88. Ravi C., Wolverton C., Ozolins V. Predicting metastable phase boundaries in Al–Cu alloys from first-principles calculations of free energies: The role of atomic vibrations. *Europhysics Letters*. 2007. Vol. 73(5). P. 719–725.
89. Vaithyanathan V., Wolverton C., Chen L. Q. Multiscale modeling of θ' precipitation in Al–Cu binary alloys. *Acta Materialia*. 2004. Vol. 52. P. 2973–2987.
90. Aaronson H. I., Laird C. Structure and migration kinetics of alpha: theta prime boundaries in Al-4 Pct Cu: Part II – Kinetics of Growth. *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1968. Vol. 242. P. 1437–1448.
91. Spinelli J. E., Rosa D. M., Ferreira I. L., Garcia A. Influence of melt convection on dendritic spacings of downward unsteady-state directionally solidified Al–Cu alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2004. Vol. 383. P. 271–282.
92. Semenenko V., Kasilov A., Kovalenko T. Influence of heat treatment on kinetics of senescence of the natural microcomposite of Al–CuAl₂. *East European Journal of Physics*. 2019. Issue 991(1). P. 90–94.
93. Zimmermann M., Carrard M., Kurz W. Rapid solidification of Al–Cu eutectic alloy by laser reminting. *Acta Metallurgica*. 1989. Vol. 37, No. 12. P. 3305–3313.
94. Ludwig O., Dimichiel M., Salvo L., Suéry M., Falus P. In-situ three-dimensional microstructural investigation of solidification of an Al–Cu alloy by ultrafast X-ray. *Microtomography Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005. Vol. 36A. P. 1515–1523.
95. Khusnutdinov R. M., Mokshin A. V., Menshikova S. G., Bel'tyukov A. L., Lad'yanov V. I. Viscous and acoustic properties of Al–Cu melts. *Experimental and Theoretical Physics*. 2016. Vol. 122, № 5. P. 859–868.

96. Plevachuk Y., Sklyarchuk V., Yakymovych A., Eckert S., Willers B. Eigenhead density, viscosity, and electrical conductivity of hypoeutectic Al–Cu liquid. *Alloys Metallurgical and Materials Transactions A*. 2008. Vol. 39A. P. 3040–3045.
97. Naidich Y. V., Eremenko V. N. Large drop method for the high-temperature of determination of the surface tensions and densities of molten metals. *Fiz. Met. Metalloved.* 1961. Vol. 11. P. 883–888.
98. Konstantinova N. Y., Popel P. S. Kinematic viscosity of liquid Al–Cu alloys. *13th International Conference on Liquid and Amorphous Metals. Physics: Conference Series* 98. 2008. 062022. P. 1–4.
99. Zamyatin V. M., Nasyirov Ya. A., Klassen N. Anomalii na politermakh vyazkosti zhidkikh splavov sistemy alyuminii-med. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1986. Vol. 60(1). P. 243–248.
100. Konstantinova N. Y., Kurochkin A., Popel P. S. Viscosity and volume properties of the Al–Cu melts. *EPJ Web of Conferences*. 2011. Vol. 15. P. 01024 (4 p.).
101. Konstantinova N. Y., Kurochkin A., Borisenko A. V., Filippov V. V., Popel P. S. Viscosity of aluminum–copper melts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016. Vol. 2016, Issue 2. P. 144–149.
102. Kurochkin A. R., Popel P. S., Yagodin D., Okhapkin A. V. Density of copper–aluminum alloys at temperatures up to 1400 degrees C determined by the gamma-ray technique. *High Temperature*. 2013. Vol. 51. P. 197–205.
103. Roik O. S., Kazimirov V. P., Sokolskii V. E., Galushko S. M. Formation of the short-range order in Al-based liquid alloys. *Non-Crystalline Solids*. 2013. Vol. 364. P. 34–39.
104. Brillo J., Bytchkov A., Egry I., Henet L., Mathiak G., Pozdnyakova I., Price D. L., Thiaudiere D., Zanghi D. Local structure in liquid binary Al–Cu and Al–Ni alloys. *Non-Crystalline Solids*. 2006. Vol. 352. P. 4008–4012.
105. Stolz U. K., Arpshofen I., Sommer F., Predel B. Determination of the enthalpy of mixing of liquid alloys using a high-temperature mixing calorimeter. *Phase Equilibria*. 1993. Vol. 14, No. 4. P. 473–478.

106. Ropo M., Akola J., Jones R. O.. Crystallization of supercooled liquid antimony: A density functional study. *Phys. Rev. B*. 2017. 96, 184102.
107. Galvele J. R., Micheli S. M. Mechanism of intergranular corrosion of Al–Cu alloys. *Corrosion Science*. 1970. Vol. 10. P. 795–807.
108. Muller L., Galvele J. R. Pitting potential of high purity binary aluminium alloys Al–Cu alloys. *Corrosion Science*. 1977. Vol. 17. P. 179–193.
109. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3-х томах. М: Машиностроение. 1996. Т. 1. 992 с.
110. Ashtakala S., Pelton A. D., Bale C. W. The Pb–Sb (Lead–Antimony) system *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981. Vol. 2, No. 1. С. 86–89.
111. Abdel-Reihim, Hess N., Reif W., Birch M. E. J. Effect of solute content on the grain refinement of binary alloys. *Materials Science*. 1987. Vol. 22. P. 213–218.
112. Pola A., Gelfi M., Modegell M., Roberti R. Semisolid lead–antimony alloys for cars batteries. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010. Vol. 20. P. 1774–1781.
113. Borrrome-Gautier C., Giessen B. C., Grant N. J. Metastable phases in the Pb–Sb and Pb–Bi systems. *Chemical physics*. 1968. Vol. 48, № 5. P. 1905–1911.
114. Jun H., Tiwari R., Wu X., Tewari S. N., Trivedi R. Primary dendrite distribution and disorder during directional solidification of Pb–Sb alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2002. Vol. 33A. P. 3499–3510.
115. Ojha S. N., Ding G., Lu Y., Reye J., Tewari S. N. Macrosegregation caused by thermosolutal convection during directional solidification of Pb–Sb alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1999. Vol. 30A. P. 2167–2171.
116. Roumina R., Raeisia B., Mahmudi R. Room temperature indentation creep of cast Pb–Sb alloys. *Scripta Materialia*. 2004. Vol. 51. P. 497–502.
117. Perepezko J. H. Nucleation in undercooled liquids. *Materials Science and Engineering*. 1984. Vol. 65. P. 125–135.
118. Сомов А. И., Тихонов М. А. Эвтектические композиции. М.: Металлургия, 1975. 287 с.

119. Badawi W., El-Talbi M., Oun A. M. The behavior of mixing in liquid binary alloys. Enthalpies of mixing in the systems Lead–Tin, Lead–Antimony, Lead–Bismuth, and Lead–Thallium. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990. Vol. 63. P. 1795–1800.
120. Crawley A. F. The viscosities of some lead–antimony and lead–antimony–tin alloys. *Physics and Chemistry of Liquid, An International Journal.* 1970. Vol. 2, No. 2. P 77–85.
121. Protopapas P., Parlee N. A. D. Theory of transport in liquid metals. III. Calculation of shear viscosity coefficients of binary alloys. *Chemical Physics.* 1975. Vol. 11. P. 201–215.
122. Єфімов О. В., Пилипенко М. М., Потаніна Т. В. та ін. Реактори і парогенератори енергоблоків АЕС: схеми, процеси, РЗІ матеріали, конструкції, моделі. Харків: ТОВ «В справі», 2017. 420 с.
123. Ohtani H., Hasebe M., Ishida K., Nishizawa T. Calculation of Fe–B phase diagram. *Calphad.* 1987. Vol. XVI. P. 125.
124. Банних О. А., Дрица М. Е. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия. 1986. с. 439.
125. Кузьма Ю. Б., Чабан Н. Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор. Справочник. М.: Металлургия. 1990. 316 с.
126. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Лаппо С. И. Борсодержащие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1986. С. 191.
127. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. Москва: Атомиздат. 1999, 220 с.
128. Palumbo M., Cacciamani G., Bosco E., Baricco M. Driving forces for crystal nucleation in Fe–B liquid and amorphous alloys. *Intermetallics.* 2013. Vol. 11. P. 1293–1299.
129. Ende V. M. A., Jung I. H. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the Fe–B, Fe–Nd, B–Nd and Nd–Fe–B systems. *Alloys and Compounds.* 2013. Vol. 548. P. 133–154.
130. Fu L., Qinling J. Y., Liu B. W. Enhanced ductility of dendrite ultrafine eutectic composite Fe₃B alloy prepared by a self-propagating high temperature synthesis. *Advanced engineering materials.* 2009. Vol. 11, № 3. P. 194–197.

131. Mihalkovič M., Widom M. Ab initio calculations of cohesive energies of Fe-based glass-forming alloys. *Physical Review B*. 2004. Vol. 70, P. 144107 (12 p.).
132. Lad'yanov V. I., Bel'tyukov A. L., Shishmarin A. I. The temperature and concentration dependences of viscosity of the Fe–B system melts. *Расплавы*. 2005. Vol. 4. P. 34–40.
133. Ладьянов В. И., Логунов С. В., Кузьминых Е. В. О вязкости микронеоднородных жидких металлов. *Металлы*. 1997. №4. С. 22–27.
134. Battezzati L., Lindsay G. A. The viscosity of liquid-metals and alloys. *Acta Metallurgica*. 1989. Vol. 37(7). P. 1791–1802.
135. Браун М. П., Александрова Н. П., Тихоновская Л. Д., Курдюмов И. Г. Микролегирование литых жаропрочных сталей. Киев: «Наукова думка». 1974. 325 с.
136. Narasimhan K. Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous powder metallurgy. *Materials Chemistry and Physics*. 2001. Vol. 67(1). P. 56–65.
137. Аржаров В. И. Теория микролегирования сплавов. Москва: Машиностроение, 1975. 261 с.
138. Ohtani H., Hasebe M., Nishizawa T. Calculation of Fe–C–B ternary phase diagram. *Transactions ISIJ*. 1988. Vol. 28. P. 1043–1050.
139. Hasebe M., Nishizawa T. Thermodynamic analysis of ternary Fe–C–B system. *Jap. Inst. Metals*. 1974. Vol. 38, No. 1. P. 46–54.
140. Ren X., Fu H., Xing J., Yang Y. Effect of boron concentration on microstructures and properties of Fe–B–C alloy steel. *Materials Research Society*. 2017. Vol. 32, № 16. P. 3078–3088.
141. Luborsky F. E., Becker J. J., Walter J. L., Martin D. L. The Fe–B–C ternary amorphous alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1980. Vol. mag-16, № 3. P. 521–525.
142. Sudo A. O., Nishi T., Shirasu N., Takano M., Kurata M. Fundamental experiments on phase stabilities of Fe–B–C ternary systems. *Nuclear Science and Technology*. 2015. Vol. 52(10). P. 1308–1312.

143. Sang P., Fu H., Qu Y., Wang C., Lei Y. Effect of boron concentration on solidification structure and hardness of Fe–B–C wear-resistant alloy. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 2015. Vol. 46, No. 9. P. 962–969.
144. Naka M., Hashimoto K., Masumoto T. Effect of metalloidal elements on corrosion resistance of amorphous iron-chromium alloys. *Non-Crystalline Solids.* 1978. Vol. 28, Is. 3. P. 403–413.
145. Hans B., Saltykova A., Röttger A., Heger D. Wear Protection by Fe–B–C Hard. *Phases Steel research international.* 2011. Vol. 82, Issue 7. P. 786–794.
146. Zhifu H., Xing J., Ma S., Gao Y., Zheng M., Sun L Microstructure and properties of Fe–B–C cast wear-resistant alloy. *Engineering Materials.* 2017. Vol. 732. P. 59–68.
147. Nicholson M. E. Solubility of boron in Fe₃C and variation of saturation magnetization, curie temperature, and lattice parameter of Fe₃(C, B) with composition. *JOM.* 1957. Vol. 9, Is. 1. P. 1–6.
148. Фомичев О. И., Жлуктенко Е. И., Катков В. Ф., Спиридонова И. М. О тройной диаграмме Fe–FeB–FeC. *ЖФХ.* 1971. № 10. С. 2688–2689.
149. Borlera M. L., Pradelli G. Equilibri allo stato solido nel sistema ferro-boro-carbonio. *La metallurgia Italiana.* 1967. № 11. P. 907–916.
150. Ende M A., In-Ho J. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the Fe–B, Fe–Nd, B–Nd and Nd–Fe–B systems. *Alloys and Compounds.* 2013. Vol. 548. P. 133–154.
151. Schürmann E., Shao-Xiong L. Jilin Untersuchung der Schmelzgleichgewichte im ternären System. *Jahrgang.* 1985. P. 121–129.
152. Vogel R., Tamman G. Z. *Chem.* 1922. Vol. 123. S. 140–146.
153. Кидин И. Н., Щербединский Г. В., Андрюшечкин В. И. Влияние предварительной холодной пластической деформации на диффузию углерода в аустените. *МИТОМ.* 1981. №12. С. 26–28.
154. Вакуленко И. А. Структура и свойства углеродистой стали при знакопеременном деформировании. Днепропетровск: Gaudeamus, 2003. 94 с.

155. Wantang F., Xiong Y., Zhao J., Li Y., Furuhashi T., Maki T. Microstructural evolution of pearlite in eutectoid Fe–C alloys during severe cold rolling. *Materials Science and Technology*. 2005. Vol. 21, № 1. P. 25–28.
156. Sauvage X., Ivanisenko Y. The role of carbon segregation on nanocrystallization of pearlitic steels processed by severe plastic deformation. *Material Science*. 2007. Vol. 42. P. 1–10.
157. Barrie M., Qaban A., Naher S. The influence of Widmanstätten ferrite, martensite and grain boundary carbides on the strength and impact behaviour of high Al (0.2%) and Nb containing hot rolled steel. *JMADE*. 2020. P. 108601(46).
158. Лахтин Ю. М., Кальнер В. Д., Седуков В. К., Смирнова Т. А. Влияние предварительной холодной деформации на цементацию стали. *МИТОМ*. 1971. №12. С. 22–24.
159. Ляхович Л. С. Многокомпонентные диффузионные покрытия: Справочник. Минск: Наука и техника, 1974. 286 с.
160. Jolley W., Iron J. Effect heating rate on recrystallization and anisotropy in aluminium killed and rimmed sheet steels. *Steel Indust.* 1967. Vol. 205, part 3. P. 321–328.
161. Помельникова А. С., Шипко М. Н., Степович М. А. Особенности структурных превращений, происходящих при образовании кристаллической структуры боридов в сталях. *Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2011. № 3. С. 99–106.
162. Ramdan R. D., Takaki T., Tomita Y. Free energy problem for the simulations of the growth of Fe₂B phase using phase-field method. *Materials Transactions*. 2008. Vol. 49, № 11. P. 2625–2631.
163. Xu C. H., Gao W., Yang Y.-L. Superplastic boronizing of a low alloy steel microstructural aspects. *Materials Processing Technology*. 2001. Vol. 108, Issue 3. P. 349–355.
164. Weihua S., Du Y., Liu S., Huang B., Jiang C. Thermodynamic Assessment of the Mn–B System. *Phase Equilibria and Diffusion*. 2010. Vol. 31, No. 4. P. 357–364.

165. Беккерт М., Клемм Х Способы металлографического травления Справочное издание. 2-е изд., перераб. и доп. Пер. с нем. Москва.: Металлургия, 1988. 400 с.
166. Салтыков С. А. Стереологическая металлография. Москва: Металлургия, 1963. 227 с.
167. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Москва: МИСИС, 1994. 328 с.
168. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Москва: Физ. мат. лит, 1961. 864 с.
169. Юрков И. И., Строганов Г. И. Износостойкость карбидохромовых покрытий в условиях воздействия абразивных частиц. *Трение и износ*. 1989. Т.10. № 7. С. 12–17.
170. Калашников Е. В. Термодинамически неустойчивые состояния в эвтектических системах. *Журнал технической физики*. 1997. Т. 67, № 4. С. 7–12.
171. Hezel R., Steeb S. Experimental evidence of clusters in molten alloys of the eutectic Aluminum–Tin system by means of a X-ray-high temperature-small angle scattering. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1970. Bd. 25. № 7. P. 1085–1091.
172. Sharrah P. C., Petz J. I., Kruch R. F. Determination of atomic distributions in liquid Lead–Bismuth alloys by neutron and X-ray diffraction. *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 32. № 1. –P. 241–246.
173. Попель П. С., Архангельский Е. Л., Макеев В. В. Плотность расплавов железо-бор. *Высокотемпературные расплавы*. 1995. №1. С. 85–90.
174. Михайлова Л. Е., Ильинский А. Г., Романова А. В., Христенко Т. М. Структура аморфизирующихся сплавов Fe–В. *Металлофизика*. 1990. №1. P. 52–59.
175. Кузьма Ю. Б., Чабан Н. Ф. Борсодержащие сплавы. Справочник. Москва: Металлургия. 1990. 316 с.
176. Okamoto H. B–Fe (Boron–Iron). *Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 25, No. 3 2004. P. 297–298.
177. Mezbahul-Islam M., Mostafa A. O., Medraj M. Essential magnesium alloys P. 704283 (33 p.).

178. Zaitsev A., Zaitseva N., Kodentsov A. Thermodynamic properties and phase equilibria in the iron–boron system. Transition of the Fe–B melt into the amorphous state. *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. P. 943–950.
179. Szymanski M., Homolova V., Leonowicz M. Thermodynamic assessment of the Fe–B system in the Ssol5 and User Databases. *Int. Journal of Engineering Research and Application.* 2017. Vol. 7(1), Part 1. P. 59–62.
180. Базаров И. П. Термодинамика: Издательство «Лань», 2010. 384 с.
181. Сычев В. В. Дифференциальные уравнения термодинамики. Москва: «Высшая школа», 1991. 220 с.
182. Матысина З. А., Милян М. И. Теория растворимости в упорядоченных фазах. ДГУ, Днепропетровск, 1991 с. 180.
183. Zhirifalko L. A. Statistical mechanics of solids. Oxford, University Press, 2000. 520 p.
184. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. Москва: Госуд. изд-во технико-теорит. лит, 1956. 345 с.
185. Terra O., Taskinen P. Thermodynamic assessment of Ni–B phase diagram. *Materials Science and Technology.* 1993. Vol. 9. P. 205–212.
186. Edmund S., Mueller B. Phase relationships and thermodynamic properties of transition metal borides. 1. The Molybdenum-Boron system and elemental Boron. *Physical Chemistry.* 1977. Vol. 81, No. 4. P. 318–324.
187. Коршунов Л. Г., Шабашов В. А., Литвинов А. В., Черненко Н. Л. Структурные превращения аморфных пленок на основе железа при абразивном и термическом воздействиях. *Физика металлов и металловедение.* 2010. Т. 109, № 5. С. 551–561.
188. Tarnoczi T., Nagy I., Hargitai C., Hosso M. The role of Fe₃B compound in the crystallization of Fe–B metallic glasses. *Journals & Magazines.* 1978. Vol. 14, № 5. P. 1025–1027.
189. Kneeller E., Khan Y. The phase Fe₂B. *Z. Metalkunde.* 1987. Bd.78, nr. 12. P. 825–835.

190. Chiriac H., Vinai F., Marilena T. On the crystallization of amorphous Fe–B ribbons produced with different heat treatments of the liquid alloy before ejection. *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. Vol. 250–252. P. 709–713.
191. Ворошнин Л. Г. Борирование промышленных сталей и чугунок: Справ. пос. Минск: Беларусь, 1981. 206 с.
192. Покатилов В. С. Исследование быстрозакаленных кристаллических и аморфных сплавов Fe–B методом ядерного магнитного резонанса. *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49, вып. 12. С. 2113–2117.
193. Таран Ю. Н., Мазур В. И. Структура эвтектических сплавов. Москва.Металлургия. 1978. 302 с.
194. Гольдштейн Я. Е., Мизин В. Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. Москва: Metallurgy, 1986. 272 с.
195. Griffiths R. B. Critical phenomena and tricritical points in multicomponent systems *Physica*. 1974. 73(1). P. 174–183.
196. Griffiths R. B. Critical points in multicomponent systems. *Physical Review A*. 1970. Vol. 2, № 3. P. 1047–1064.
197. Gibbs J. W. “Elementary principles in statistical mechanics”. Scribner’s son, NY, 1902; Reprinted by Dover. New York, 1960.
198. Roble R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K (25.0°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures. Orton memorial library the OHIO State University 155 S. Oval Drive, 1970. 262 p.
199. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements. NPL Materials Centre, Division of Industry and Innovation, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, TW11 0LW, UK. 1991. 174 p.
200. Miettinen J., Vassilev G. Thermodynamic description of ternary Fe–B–X systems. Part 1: Fe–B–Cr. *Archives of metallurgy and materials*. 2014. Vol. 59(2). P. 601–607.

201. Liua Y. Q., Zhao X. S., Yanga J., Shenb J. Y. Thermodynamic optimization of the boron–cobalt–iron system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. P. 4805–4810.
202. Bing W., Li X., Wang Y. X., Feitu Y. Phase stability and physical properties of manganese borides: A first-principles study. *J. Phys. Chem.* 2011. Vol. 115. P. 21429–21435.
203. Sato S., Kleppa O. J. Enthalpies of formation of borides of iron, cobalt, and nickel by solution calorimetry in liquid copper. *Metallurgical Transactions B – Process Metallurgy*. 1982. Vol. 13, no. 2. P. 251–255.
204. Mihalkovic M., Widom M. Ab initio calculations of cohesive energies of Fe-based glass-forming alloys. *Physical Review*. 2004. Vol. 70, № 14. P. 144107–144112.
205. Фишер М. Природа критических явлений. Москва; Мир, 1968. 194 с.
206. Василевская Т. Н. Экспериментальное исследование начальных стадий синодального распада в модельных натриево-силикатных стеклах методом рентгеновского малоуглового рассеяния. *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53, вып. 11. С. 2139–2148.
207. Обухов А. В., Обухов А. А., Лебедев В. Г., Новикова Т. А. Численное моделирование синодального распада на основе вариационного подхода. *Вестник Удмурдского университета. Физика. Химия. Теоретическая физика*. 2011. Вып. 1. С. 31–40.
208. Александров В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред. Донецк: Донбасс, 2011. 591 с.
209. Lee H., Koh H.J., Seo Cha., Kim N. J. Microstructure and tensile properties of hot-rolled Fe–C–Mn–Si–Cu multiphase steel. *Scripta Materialia*. 2008. 59(1). P. 83–86.
210. Marcela E., Przemysław W., Szafranski P., Korzhavyi A. Structure and chemistry of liquid Al–Cu alloys: molecular dynamics study versus thermodynamics-based modeling. *Materials Science*. 2018. Vol. 53, Issue 11. P. 8285–8301.

211. Schick M., Brillo J., Egry I., Hallstedt B. Viscosity of Al–Cu liquid alloys: measurement and thermodynamic description. *Journal of Materials Science*. 2012. Vol. 47. P. 8145–8152.
212. Kehr M., Hoyer W., Egry I. A. New high-temperature oscillating cup viscometer. *International Journal of Thermophysics*. 2007. Vol. 28. P. 1017–1025.
213. Kirova E. M., Pisarev V. V. The glass transition criteria for aluminum-copper melt. XXXIII International Conference on Equations of State for Matter. *Journal of Physics: Conf. Series*. 2019. Vol. 1147. P. 012014–012020.
214. Wang W. Y., Han J.J., Fang H.Z., Wang J., Liang Y.F., Shang S.L., Wang Y., Liu X.J., Kecskes L.J., Mathaudhu S.N., Hui X., Liu Z.K. Anomalous structural dynamics in liquid Al₈₀Cu₂₀: An ab initio molecular dynamics study. *Acta Materialia*. 2015. Vol. 97. P. 75–85.
215. Men'shikova S. G., Brodova I. G., Shirinkina I. G., Lad'yanov V. I., Suslov A. A., Yablonskikh T. I. A study of the effect of temperature and rate of cooling under crystallization on the structure of cast alloy Al 30 at.% Cu. *Metal Science and Heat Treatment*. 2017. Vol. 59, Nos. 3–4. P. 133-138.
216. Бокштейн Б. С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. Москва: Металлургия, 1986. 223 с.
217. Schmitz J., Brillo J., Egry I., Schmid-Fetzer R. Surface tension of liquid Al–Cu binary alloys. *Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.)*. 2009. Vol. 100. P. 1529–1531.
218. Wang S. Y., Kramer M. J., Xu M., Wu S., Hao S. G., Sordet D. J., Ho K. M., Wang C. Z. Experimental and ab initio molecular dynamics simulation studies of liquid Al₆₀Cu₄₀ alloy. *Physical Review B*. 2009. Vol. 79. P. 144200–144205.
219. Меньшикова С. Г., Ширинкина И. Г., Бродова И. Г. Исследование структуры и свойств сплавов алюминия с медью, полученных в условиях сверхбыстрого охлаждения расплава. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018. Т. 753, № 3. С. 45–52.
220. Zaitsev A. I., Shimko R. Yu., Aratyunyan N. A., Dunaev S. F. A study of the thermodynamic properties and association in molten Al Cu and of their relations with the conditions of formation of quasicrystals. *Fiz. Khim.* 2007. Vol. 414(3). P. 352–356.

221. Hassama S., Boab D., Fouquea Y., Kotchib K. P., Roge J. Thermodynamic investigation of the Pb–Sb system. *Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 476. P. 74–78.
222. Bormann R. Thermodynamics of undercooled liquids and its application to amorphous phase formation. *Materials Science and Engineering: A*. 1994. 178(1–2). P. 55–60.
223. Ichikawa T. Study of Metastable Structure of Pb-Sb Films Condensed at Low Temperature. *Journal of Applied Physics*. 1970. 9(7). P. 748–763.
224. Mahmudia R., Geranmayeh A. R., Rezaee-Bazzaz A. Impression creep behavior of cast Pb–Sb alloys. *Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 427. P. 124–129.
225. Song H., Tewari S. N., DeGroh H. C. Convection During Thermally Unstable Solidification of Pb-Sn in a Magnetic Field. *Metallurgical and Materials Transactions A. Physical Metallurgy and Materials Science*. 1996. Vol. 27. P. 1095–1110.
226. Kleppa O. J. A New High Temperature Reaction Calorimeter: The Heats of Mixing of Liquid Lead–Tin Alloys. *J. Phys. Chem*. 1955. 59(2). P. 175–181.
227. Ren Q., Liu T., Baik S., Mao Z., Krakauer B. W., Seidman D. N. The effects of alloying elements on the peritectic range of Fe–C–Mn–Si steels. *Materials Science*. 2021. Vol. 56. P. 6448–6464.
228. Новохатский И. А., Кисунько В. З., Ладьянов В. И. Структурные превращения в жидком железе и расплавах на его основе. *Сталь*. 1982. № 8. С. 33–37.
229. Стародубов К.Ф., Узлов И.Г., Савенков В.Я. и др. Термическое упрочнение проката. Москва: Металлургия, 1970. 368с.
230. Крагельский И.В. Трение и износ. Москва: Машиностроение, 1968, 480 с.
231. Descotes V., Quatravaux T., Bellot J., Witzke S., Jardy A. Titanium nitride (TiN) germinati on and growth during vacuum arc remelting of a maraging steel. *Metals*. 2020. Vol. 10(4). P. 541–548.
232. Sabitzer C., Steinkellner C., Koller C., Polcik P., Rachbauer R., Mayrhofer P. Diffusion behavior of C, Cr, and Fe in arcevaporated TiN- and CrN-based coatings and the influence on the malstability and hardness. *Surf. Coat. Technol*. 2015. Vol. 275. P. 185–192.

233. Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. Ti(C, N) cermets metallurgy and properties. *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*. 1995. Vol. 13. P. 343–351.
234. Kuptsov K. A., Kiryukhantsev K. V., Sheveyko A. N., Shtansky D. V. Comparative study of electro chemical and impact wear behaviour of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 216. P. 273-281.
235. Tsuchida T. Preparation of high surface area α -Al₂O₃ and its surface properties. *Applied Catalysis A: General*. 1993. 105(2). P. L141-L146.
236. Decterov S. A. Thermodynamic database for multicomponent oxide system. *Chimica Techno Acta*. 2018. Vol. 5, No.1. P. 16–48.
237. The Scientific Group Thermodata Europe SGTE maintains thermodynamic databanks for inorganic and metallurgical systems. <https://lampz.tugraz.at/~hadley/ss1/materials/sgte/SGTE.html>.
238. Mao H., Selleby M., Sundman B. Phase equilibria and thermodynamics in the Al₂O₃–SiO₂ system-modeling of mullite and liquid. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 88 (9). P. 2544–2551.
239. Chen T., Gao M., Tong Y. Effects of alloying elements on the formation of core-shell-structured reinforcing particles during heating of Al–Ti. *Powder Compacts Materials*. 2018. Vol. 11, Issue 138. P. 2544–2551.
240. Prostakova V., Shishin D., Shevchenko M., Jak E. Thermodynamic optimization of the Al₂O₃–FeO–Fe₂O₃–SiO₂ oxide system. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2019. Vol. 67. P. 101680 (7 p.).
241. Amrute A. P., Jeske K., Łodziana Z., Prieto G., Schüth F. Hydrothermal stability of high-surface-area α -Al₂O₃ and its use as a support for hydrothermally stable Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Chem. Mater*. 2020. Vol. 32. P. 4369–4374.
242. Escribano V. S., Amores J. M., Finocchio E., Daturib M., Busca G. Characterization of a-(Fe, Al)₂O₃ solid-solution powders. *J. Mater. Chem*. 1995. Vol. 5(11). P. 1943–1951.

243. Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз. Москва: Металлургия. 1971. 531 с.
244. Miettinen J., Visuri V.-V., Fabritius T. Thermodynamic description of the Fe–Al–Mn–Si–C system for modeling solidification of steels. University of Oulu, Faculty of Technology, Process Metallurgy Research Unit Acta Univ. Oul. 2019. 704 p.
245. Zheng W., Lu X., He Y., Li L. Thermodynamic modeling of Fe–Mn–Si–C alloys. *Iron and Steel Research*. 2017. Vol. 24. P. 190–197.
246. Zhang S.Y. Titanium carbonitride based cermets: processes and properties. *Mater Sci Eng A*. 1993. Vol. 163. P. 141–147.
247. Skałon M., Hebda M., Schrode B., Resel R., Kazior J., Sommitsch C. In Situ formation of TiB₂ in Fe–B system with titanium addition and its influence on phase composition, sintering process and mechanical properties. *Materials*. 2019. Vol. 12. P. 4188 (12 p.).
248. Спиридонова І. М., Піляєва С. Б., Сухова Е. В., Зіньковський Г. В. Особливості неоднорідної будови залізорвуглецевих сплавів. *Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіонелектроніка*. 2002. 8. P. 32–44.
249. Ren X.; Tang S.; Fu H.; Xing J. Effect of Titanium Modification on Microstructure and Impact Toughness of High-Boron Multi-Component Alloy. *Metals*. 2021. 11, P. 193(15).
250. Stadermaier H. H., Bregg R. A. Dieterman phase Fe₂₃(B, C)₆ in Dreistoff system Eisen-Konbnst off-Bor. *Metall*. 1963. Vol. 17, №5. P. 412–414.
251. Halemans B., Wollemans P., Roos J. R. Thermodynamic reassessment and calculation of the Fe–B phase diagram. *Z. Metallkd*. 1994. Vol. 85, № 10. P. 676–682.
252. Rompaey T., Kumar K. C., Wollants P. Thermodynamic optimization of the B–Fe system. *Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 334. P. 173–181.
253. Takeda O., Ouchi N., Sato Y. Viscosity of molten Fe–B Alloy. *ISIJ International*. 2015. Vol. 55(3). P. 500–503.
254. Yukinobu M., Ogawa O., Goto S. Activities of boron in the binary Fe–B, Co–B, and Cu–B melts. *Metall. Trans. B*. 1989. Vol. 20B. P. 705–710.

255. Homolova V., Čripova L., Vyrostkova A. Experimental study of phase composition of Fe–(30-60)B–C alloys and boron-rich corner of Fe–B–C phase diagram. *Phase Equilibria and Diffusion*. 2015. Vol. 36, No. 6. P. 599–605.
256. Кузьма Ю. Б. Кристаллохимия боридов. Київ: Вища школа, 1983. 289 с.
257. Філоненко Н. Ю., Береза О. Ю., Безрукава О. Г. Вплив карбону на фазовий склад та фазові перетворення в сплавах системи Fe–B. *Фізика радіаційних пошкоджень і радіаційне матеріалознавство*. 2013. №5. С.168–172.
258. Faria M. I. S. T., Leonardi T., Carvalho Coelho G., Nunes C. A., de Avillez R. R. Microstructural characterization of as-cast Co–B alloys. *Materials Characterization*. 2006. Vol. 58, No. 4. P. 358–362.

Додаток А. СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

1. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Вплив однорідності розплавів на механічні і експлуатаційні властивості сталей та сплавів: **монографія**. Дніпро: «Журфонд», 2023. 288 с. ISBN 973-966-934-415-1.

2. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko O. I., Kononenko G. A. Influence of overheating and cooling rate on the structures and properties of alloys of the Fe–B system. *Materials Science*. 2019. Vol. 55, No. 3. P. 440–446. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00323-x>. (**Scopus, Web of Science**)

3. **Filonenko N. Yu.** The Physical and Thermodynamic Functions of Borides. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. Vol. 18, № 1. P. 58–63. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.58-63>. (**Web of Science**)

4. **Filonenko N. Yu.**, Galdina O. M., Kochenov A. V. Thermodynamic Functions of Fe₃B Borides. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, № 2. P. 139–143. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.2.139-143>. (**Scopus, Web of Science**)

5. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Структурний стан та фізико-хімічні властивості стопів системи Al–Cu. *Металофізика та новітні технології*. 2020. Vol. 42, No. 5. С. 611–620. <https://doi.org/10.15407/mfint.42.05.0611>. (**Scopus**)

6. **Filonenko N. Yu.**, Galdina A. N., Babachenko A. I., Kononenko G. A. Structural State and Thermodynamic Stability of Fe–B–C Alloys. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, № 4. P. 437–444. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.437-444>. (**Scopus, Web of Science**)

7. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Вплив вмісту Карбону, Мангану та Силіцію на утворення структурних складових за безперервного лиття криць. *Металофізика та новітні технології*. 2023. Т. 45, № 7. С. 873–882. <https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0873>. (**Scopus, Web of Science**)

8. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko O. I., Kononenko G. A., Domina E. A. Solubility of Carbon, Manganese and Silicon in γ -Iron of Fe–Mn–Si–C alloys. *Physics*

and Chemistry of Solid State. 2020. Vol. 21, № 3. P. 525–529. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.525-529>. (**Scopus, Web of Science**)

9. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko O. I., Kononenko H. A., Safronova O. A. Influence of the contents of chemical elements and the procedure of deformation and heat treatment on the formation of phase composition of wheel steel. *Materials Science*. 2022. Vol. 58, № 2. P. 190–195. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00648-0>. (**Scopus, Web of Science**)

10. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Галдіна О. М. Вплив мікролегування Титаном на структуроутворення та механічні властивості криць. *Металофізика та новітні технології*. 2024. Т. 46, Вип. 11. С. 1085–1093. <https://doi.org/10.15407/mfint.46.11.1085>. (**Scopus, Web of Science**)

11. **Filonenko N. Yu.**, Bereza O. Yu., Pilyaeva S. B. Effect of Plastic Prestraining of 25 Steel on the Diffusion Saturation of its Surface with Boron and Carbon. *Materials Science*. 2015. Vol. 51, № 2. P. 172–179. <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9825-9>. (**Scopus, Web of Science**)

12. **Filonenko N.**, Babachenko O., Bartashevskaya L., Kononenko G., Ivanov N. Influence of overheating and cooling rate on the structure and physicochemical properties of Al–Cu Alloys. *Solid State Phenomena*. 2019. Vol. 291. P. 42–51. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.291.42>. (**Scopus**).

13. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Математичне моделювання стійкості первинних фаз при кристалізації сплаву Fe–C–Mn–Si–Ti–Al–N. *Математичне моделювання*. 2021. № 2(45). С. 103–113. [https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(45\)2021.246965](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(45)2021.246965).

14. **Філоненко Н. Ю.**, Баскевич О. С. Моделювання розчинності металів X (Cr, Mn, Co, Ni, Cu) у фериті. *Математичне моделювання*. 2017. № 2(37). С. 35–37.

15. **Філоненко Н. Ю.**, Галдіна О. М. Вплив карбону на фізичні та структурні властивості бориду Fe₂B. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2016. Т. 17, № 2. С. 251–255. <https://doi.org/10.15330/pcss.17.2.251-255>.

16. Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., **Філоненко Н. Ю.**, Хулін А. М. Розробка математичної моделі розрахунку теплового поля за перетином

залізничної рейки при термічній обробці. Будівництво, матеріалознавство, машинобудування. Стародубовські читання. 2018. № 104. С. 31–35. <http://srd.pgasa.dp.ua:8080/xmlui/handle/123456789/2929>.

17. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Дослідження впливу деформаційної та термічної обробки на фазовий склад сталі. *Український журнал будівництва та архітектури*. 2021. №6 (006). С. 75–82. <https://doi.org/10.30838/J.BPSACEA.2312.281221.75.817>.

18. **Філоненко Н. Ю.**, Баскевич О. С. Дослідження структури та фазового складу дифузійного шару в залежності від умов обробки. Будівництво, матеріалознавство, машинобудування. Стародубовські читання. 2016. Вип. 89. С.184–188.

19. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Дослідження структури та механічних властивостей сталей марки Т та К+Al+N+Ti після лиття та гарячої пластичної деформації (ГПД). *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2021. № 2. С. 11–16. <https://doi.org/10.15588/1607-6885-2021-3-02>.

20. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Вплив температури нагрівання та швидкості охолодження на формування структурних складових у сталях. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2022. №1(96). С. 44–49. <https://doi.org/10.30838/J.PMNTM.2413.240422.44.842>.

21. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Сафронова О. А. Вплив швидкості охолодження та перегріву вище лінії ліквідусу на формування структурних складових. *Науково-технічний журнал «Металознавство та обробка металів»*. 2022. Т. 28, № 2. С. 3–10. <https://doi.org/10.15407/mom2022.02.003>.

22. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Дослідження морфології багатошарових включень в сплавах системи Fe–C–Mn–Si–Ti–Al–N. *Метал і лиття України*. 2022. Vol. 30, No. 3(330). С. 64–70.

23. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Волчук В. М. Вплив комплексного мікролегування алюмінієм, титаном та азотом на

структурний склад та механічні властивості вуглецевих сталей. *Теорія і практика металургії*. 2022. №2 (133). С. 53–58.

24. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Волчук В. М. Вплив хімічного складу, температури нагріву та швидкості охолодження на формування структурних складових сталей. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2023. № 1(100). С. 52–60. <https://doi.org/10.30838/J.PMNTM.2413.280323.52.945>.

25. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Волчук В. М. Вплив температури нагріву та швидкості охолодження на формування структурних складових сталей при затвердінні. *Теорія і практика металургії*. 2023. №2(139). С. 10–15.

26. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Вплив мікролегування титаном, алюмінієм та азотом вуглецевої сталі на особливості структури та механічні властивості. *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. 2023. Вип. 37. С. 522–534. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2023-37-522-533>.

27. **Філоненко Н. Ю.**, Піляєва С. Б. Спосіб насичення сталевих виробів бором та вуглецем. **Патент на винахід**, Україна № а 110304, С23С, 8/06, від 10.12.2015, Бюл. № 23.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

28. Filonenko N., Babachenko O. I., Kononenko G. A., Baskevich A. S. Investigation of Carbon, Manganese and Silicon Solubility in α -Iron of Fe–Mn–Si–C Alloys. IEEE International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2020), Zatoka, Ukraine, 9-13 Nov. 2020. P. 01NSSA01(4 p.). <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309708>. (**Scopus, Web of Science**)

29. Filonenko N., Bartashevskaya L., Haldina O. Improvement of mechanical and operational steel characteristics by strengthening the surface. E3S Web of Conferences. 8th International Conference “Physical & Chemical Geotechnologies”

2024, 09 September 2024. Vol. 567. 01023 (13 p.).
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202456701023>. (Scopus)

30. Filonenko N. Yu., Pilyaeva S. B. Estimation of carbon solubility in iron boride Fe₂B. *Physics of Liquid Matter: Modern Problems: Book of Abstracts. The 7th International Conference Physics of Liquid Matter. May 27–30, 2016, Kyiv, Ukraine: Kyiv, 2016. P. 52.*

31. Філоненко Н. Ю., Галдіна О. М., Іванов М. А. Фазові перетворення у сплавах системи Al–Cu. *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали XIII Міжнародної конференції, Харків. 5–8 грудня 2017 р. Харків. С. 29.*

32. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Fe₃B borides formation mechanism in Fe–B alloys. *МКФТТТН-ХVI (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка): XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем. Івано-Франківськ. 15–20 травня, 2017. Івано-Франківськ. С. 277.*

33. Філоненко Н. Ю. Баскевич О. С. Вплив карбону на фізичні та структурні властивості фаз Fe₂B та FeB. *Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту: 77 Міжнародна науково-практична конференція. Дніпро. 11–12 квітня 2017 р. Дніпро. С. 308–310.*

34. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Investigation for the phase transformations and phase composition of Fe–B–C system alloys *International Meeting on Materials for Electronic Applications (IMMEA-2015), September 09–12, 2015. Marrakech, Morocco. P. 98.*

35. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Study of the effect of overheat temperature on a state of Pb–Sb alloys. *Physics of Liquid Matter: Modern Problems (PLMMP-2018): Conference DVD, Book of Abstracts 8th International Conference. Kyiv. May 18–22, 2018. Kyiv. P. 166.*

36. Filonenko N. Yu., Bartashevskaya L. I., Ivanov N. A. Influence of overheating and cooling rate on the structure and physicochemical properties of Al–Cu alloys. *Physical & Chemical Geotechnologies: Materials of the International Scientific & Practical conference. Дніпро, 10–11 жовтня 2018. С. 134-135.*

37. Філоненко Н. Ю., Галдіна О. М. Термодинамічна стабільність розплавів Fe–B–C. *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали XIV Міжнародної конференції, Харків, 3–5 грудня 2019 р. Харків, С. 31.*

38. Filonenko N., Babachenko A. I., Kononenko G. A., Bartashevskaya L. The influence of the heating temperature above the liquidus line and the cooling rate on the structural state and mechanical properties of steels. *Development and Design of Modern Materials and Products: 1st International Scientific and Practical Conference, Dnipro, October 25–27, 2022. С. 68.*

39. Філоненко Н. Ю. Розчинність бору та вуглецю в α -Fe. *Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту: Тези 80 Міжнародної науково-практичної конференції, Дніпро, 23-24 квітня 2020 р. Дніпро. С. 242-243.*

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

40. **Філоненко Н. Ю.,** Галдіна О. М. Дослідження термодинамічної стійкості сплавів системи Fe–B. *Журнал фізичних досліджень.* 2020. Т. 24, № 1. С. 1601-1–1601-7. <https://doi.org/10.30970/jps.24.1601>. (**Scopus, Web of Science**)

41. **Filonenko N. Yu.** Structural state and thermodynamic stability of Al–Cu alloys. *International Journal of Modern Physics B.* 2020. Vol. 34, No. 8. 2050057 (11 pages). <https://doi.org/10.1142/S0217979220500575> (**Scopus, Web of Science**).

42. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Effect of the overheat temperature and cooling rate on a structure of Al–Cu system alloys. *Вісник ХНУ, серія «Фізика».* 2017. Вип. 27. С. 11–15.

43. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Solubility of boron and carbon in γ -iron of Fe–B–C alloys. *Journal of Physics and Electronics.* 2019. Vol. 27, № 1. P. 31–36. <https://doi.org/10.15421/331905>.

44. **Філоненко Н. Ю.** Дослідження лінії ліквідусу на діаграмі стану Fe–B. *East European Journal of Physics.* 2018. № 4. P. 87–92. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2018-4-10>. (**Web of Science**)

45. **Філоненко Н. Ю.** Термодинамічні функції моноборидів ХВ (X=Ti, Mn, Fe, Co). *East European Journal of Physics*. 2016. Vol. 3, No. 4. С. 72–77. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2016-4-08>. (**Web of Science**)
46. **Філоненко Н. Ю.** Термодинаміка та структурний стан сплавів системи Pb–Sb. *East European Journal of Physics*. 2018. Vol. 5, No. 1. С. 55–60. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2018-1-06> (**Web of Science**).
47. **Filonenko N. Yu.**, Galdina O. M. Liquidus surface and spinodal of Fe–B–C alloys. *East European Journal of Physics*. 2020. № 1. P. 75–82. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-1-06>. (**Scopus, Web of Science**)
48. **Filonenko N. Yu.**, Galdina A. N. Effect of carbon on physical and structural properties of FeB iron monoboride. *East European Journal of Physics*. 2016. No. 2. P. 49–53. (**Web of Science**)
49. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko A. I., Kononenko G. A., Baskevich A. S. Solubility of carbon, manganese and silicon in α -iron of Fe–Mn–Si–C alloys. *East European Journal of Physics*. 2020. № 4. С. 90–94. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-4-12>. (**Scopus, Web of Science**)
50. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko O. I., Kononenko H. A., Baskevich A. S. Investigation of the structural composition of Fe–Mn–Si–Ti–Al–N–C alloys and the solubility of elements in α -iron. *East European Journal of Physics*. 2021. № 4. С. 120–123. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-4-14>. (**Scopus, Web of Science**)
51. **Filonenko N. Yu.** Solubility of boron and carbon in ferrite of the Fe–B–C system alloys. *East European Journal of Physics*. 2019. № 2. P. 52–57. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2019-2-08>. (**Scopus and Web of Science**)



АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи
Філоненко Наталії Юріївни на тему: «Розвиток науково-технічних положень
про вплив термодинамічних факторів на структуру та механічні властивості
сплавів на основі алюмінію та заліза»

Сучасні більш жорсткі умови експлуатації машин та механізмів вимагають використання деталей, що мають підвищений рівень механічних характеристик. Покращення механічних властивостей конструкційних сталей можна досягти регулюванням вмісту вуглецю в сталі, використанням дороговартісних легуючих та мікролеуючих елементів, режимами термічної обробки, що включають декілька циклів нагріву. Для деталей, що утворюють контактну пару, та які використовуються при підвищених температурами або в хімічно агресивному середовищі, ефективним є зміцнення поверхні шляхом її насичення окремими хімічними елементами.

В дисертаційній роботі Філоненко Н.Ю. для зміцнення поверхні сталей розроблено та захищено патентом України на винахід (№ а 110304, С23С, 8/06, від 10.12.2015, Бюл. № 23) спосіб бороцементзації сталі 25. На відміну від відомого способу поверхневого зміцнення сталей (цементация), після якої на границях зерен спостерігаються глобулярні виділення цементиту, після бороцементзації у перліті спостерігали дрібнодисперсні виділення плоскогранної форми бориду Fe_2B , округлі включення бороцементиту $Fe_3(CB)$, кубічного борокарбіду $Fe_{23}(CB)_6$, які розташовуються в об'ємі зерна, та частково – по границях зерен. Такий спосіб поверхневого зміцнення дозволяє отримати бороцементовані шари з глибиною до 2,0–2,3 мм, що майже в два рази більше, ніж цементовані за тим же режимом насичення.

PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih"
1, Krivorozhstal street
(Ordzhonikidze)
Kryvyi Rih, 50095
Ukraine

T +380564992695
F +380564998550
E-mail: amkr@arcelormittal.com
ukraine.arcelormittal.com

ПАТ "АрселорМіттал Кривий Ріг"
вул.Криворіжсталі
(Орджонікідзе),1
м. Кривий Ріг, 50095
Україна

П/р №26008200354222 в Публічне
акціонерне товариство «СГІбанк»
Код ЄДРПОУ - 24432974,
МФО - 300584



ArcelorMittal

Порівняльні дослідження показали, що твердість бороцементованого шару збільшилась до 15–20 %, зносостійкість на 20–35 %, а його крихкість зменшилась на 20–30 %, у порівнянні із зразками після цементації.

Розроблена в роботі Філоненко Н.Ю. спосіб поверхневого зміцнення сталей шляхом бороцементації може використовуватися на підприємстві ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» для підвищення експлуатаційної надійності як окремих деталей, так і машин та механізмів в цілому та зниження їх собівартості у порівнянні із деталями із легованих сталей.

Начальник Технічного управління
ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»



Євгеній ШИДЛОВСЬКИЙ

Дмитро Борошенко

Дмитро ДУШКЕВИЧ, 499-28-05

PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih"
1, Krivorozhstali street
(Ordzhonikidze)
Kryvyi Rih, 50095
Ukraine

T +380564992695
F +380564998550
E-mail: amkr@arcelormittal.com
ukraine.arcelormittal.com

ПАТ "АрселорМіттал Кривий Ріг"
вул.Криворіжсталі
(Орджонікідзе),1
м. Кривий Ріг, 50095
Україна

П/р №26008200354222 в Публічне
акціонерне товариство «Спібанк»
Код ЄДРПОУ - 24432974,
МФО - 300584