

ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

669.1(07)
О-504

Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ СТАЛИ

Учебное пособие

Челябинск
2013

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра физического металловедения и физики твёрдого тела

669.1(07)

О-504

Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ СТАЛИ

Учебное пособие

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2013

УДК 669.14(075.8) + 669.15-194(075.8)
О-504

Одобрено
учебно-методической комиссией
физико-металлургического факультета

Рецензенты:
И.Л. Яковлева, Г.М. Русаков.

Окишев, К.Ю.

О-504 Специальные стали: учебное пособие / К.Ю. Окишев, Д.А. Мирзаев. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – 36 с.

В пособии обсуждается влияние легирующих элементов на положение критических точек сталей, структура пакетного мартенсита и природа фло-кенов.

Пособие предназначено для студентов дневной и заочной форм обучения направлений «Металлургия» и «Материаловедение».

УДК 669.14(075.8) + 669.15-194(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2013.

ВВЕДЕНИЕ

Курс «Специальные стали» является одним из завершающих в подготовке студентов-металловедов. Его основные задачи состоят, во-первых, в систематизации и углублении знаний о влиянии легирующих элементов на фазовые превращения, структуру и свойства сталей, а во-вторых, в знакомстве с основными видами промышленных сталей различного назначения, особенностями их химического состава, термической обработки, структуры и свойств. Он основывается на материале курсов металловедения, теории термической обработки, механических свойств.

По курсу «Специальные стали» издавался учебник М.И. Гольдштейна, С.В. Грачёва и Ю.Г. Векслера [1]; его второе издание [2] мало отличается от первого. Имеются также меньшие по объёму учебник Л.С. Ляховича [3] и короткие разделы в учебниках металловедения или материаловедения (например, [4]). Кроме того, можно отметить две довольно старые, но очень подробные и не теряющие своего значения монографии Э. Гудремона [5] и В.С. Меськина [6], а также отдельные разделы справочников [7–13] и книгу [14].

По первой, общей части курса полезными будут два издания учебника [15, 16], а также монографии, учебники и справочники [17–19] (строение фаз), [19–22] (прочность), [23–28] (превращения), [26–33] (термическая обработка), [34, 35] (прокаливаемость). Сведения о диаграммах состояния систем на основе железа можно найти в [8, 11, 36–42], о диаграммах распада аустенита — в [8, 11, 43, 44]. Отдельным группам сталей посвящены монографии [45–56].

В числе справочников по конкретным маркам сталей, с которыми также полезно познакомиться, чтобы уметь быстро найти в них необходимые сведения, можно назвать [57–63], охватывающие широкий круг сталей, и [64–71], описывающие стали более узкого назначения.

Конечно же, приведённый обзор литературы ни в коей мере не является исчерпывающим.

Данное пособие не охватывает материала курса в целом, а рассматривает три узких вопроса, которые не очень подробно освещены в существующей учебной литературе: количественное влияние легирования на критические точки и мартенситную точку сталей; структуру пакетного мартенсита, являющегося основной структурной составляющей большинства термически упрочнённых конструкционных сталей; и природу такого важного дефекта конструкционных сталей, как флокены. При этом авторы старались не только описывать основные закономерности, но и приводить ссылки на оригинальные работы.

Первые два раздела пособия составлены К.Ю. Окишевым, третий раздел написан проф. Д.А. Мирзаевым.

1. ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

Положение температур начала или конца фазовых превращений в легированных сталях определяется влиянием легирующих элементов на термодинамическую стабильность α - и γ -твёрдых растворов и карбидных фаз, а при реальных конечных скоростях нагрева или охлаждения — также и их влиянием на кинетику превращений. В качестве примера на рис. 1 приведены температуры эвтектоидного превращения и концентрации углерода в эвтектоиде (аналог точки S на диаграмме состояния $Fe-Fe_3C$), а на рис. 2 — мартенситные точки углеродистых и никелевых сталей, легированных третьим элементом. Воздействие легирующих элементов не является аддитивным (ср. рис. 2, *а* и *б*). Тем не менее при малых содержаниях элементов их взаимным влиянием можно в первом приближении пренебрегать.

В литературе имеется большое число эмпирических формул, позволяющих приближённо определить положение критических точек A_{c1} , A_{c3} и мартенситной точки M_s для стали заданного химического состава. Большинство их приближённо считают влияние отдельных элементов независимым, а связь критических температур с концентрацией элементов — линейной. Некоторые из этих формул приведены ниже по оригинальным работам и частично по обзорной статье П.В. Склюева [75]. Поскольку эмпирические формулы получаются путём статистической обработки данных для большого числа сталей, то область их применимости ограничивается той областью составов, которую охватывали эти исходные данные. Содержания элементов во всех формулах выражены в массовых процентах, температуры — в градусах Цельсия.

1. Формулы для расчёта критической точки A_{c1} .

а) Формула Э. Гюнтера, Г. Радомски и Б. Охайм [76] (для 0,03...0,96 %C; 0,17...2,10 %Mn; 0,04...1,90 %Si; $\leq 3,3$ %Cr; $\leq 4,2$ %Ni; $\leq 1,0$ %Mo; $\leq 0,75$ %V; $\leq 0,1$ %Al; $\leq 0,15$ %Zr):

$$A_{c1} = 723 - 9,2 \cdot Mn + 30,4 \cdot Si + 19,0 \cdot Cr - 15,8 \cdot Ni + 23,6 \cdot V + 24,3 \cdot Al. \quad (1)$$

б) Формула К. Эндрюса [77] (для 0,08...1,43 %C; 0,04...1,98 %Mn; 0,06...1,78 %Si; $\leq 4,48$ %Cr; ≤ 5 %Ni; $\leq 2,61$ %Mo; $\leq 4,10$ %W; $\leq 2,51$ %V; $\leq 0,072$ %As):

$$A_{c1} = 723 - 10,7 \cdot Mn + 29,1 \cdot Si + 16,9 \cdot Cr - 16,9 \cdot Ni + 6,38 \cdot W + 290 \cdot As. \quad (2)$$

в) Формула Р. Грейнджа [78] (для 0,3...0,6 %C; ≤ 2 %Mn; ≤ 1 %Si; $\leq 1,5$ %Cr; $\leq 3,5$ %Ni; $\leq 0,5$ %Mo):

$$A_{c1} = 723 - 13,9 \cdot Mn + 22,2 \cdot Si + 23,3 \cdot Cr - 14,4 \cdot Ni. \quad (3)$$

г) Формула Т. Кунитакэ и Т. Като [79] для Cr-Si-Mo-V сталей (0,25...0,45 %C; 0,7...1,2 %Mn; 0,6...3,1 %Si; 0,8...2,9 %Cr; 0,2...0,9 %Mo; $\leq 0,4$ %V):

$$A_{c1} = 754,83 - 32,25 \cdot C - 17,76 \cdot Mn - 23,32 \cdot Si + 17,13 \cdot Cr + 4,51 \cdot Mo + 15,62 \cdot V. \quad (4)$$

д) Формула Т. Кунитакэ [80] (для 0,13...0,60 %C; 0,39...2,04 %Mn; 0,15...0,53 %Si; $\leq 1,95$ %Cr; $\leq 5,00$ %Ni; $\leq 0,54$ %Mo; $\leq 0,98$ %Cu):

$$A_{c1} = 727,0 - 32,7 \cdot C + 2,0 \cdot Mn + 14,9 \cdot Si + 17,8 \cdot Cr - 14,2 \cdot Ni + 25,6 \cdot Mo - 17,0 \cdot Cu. \quad (5)$$

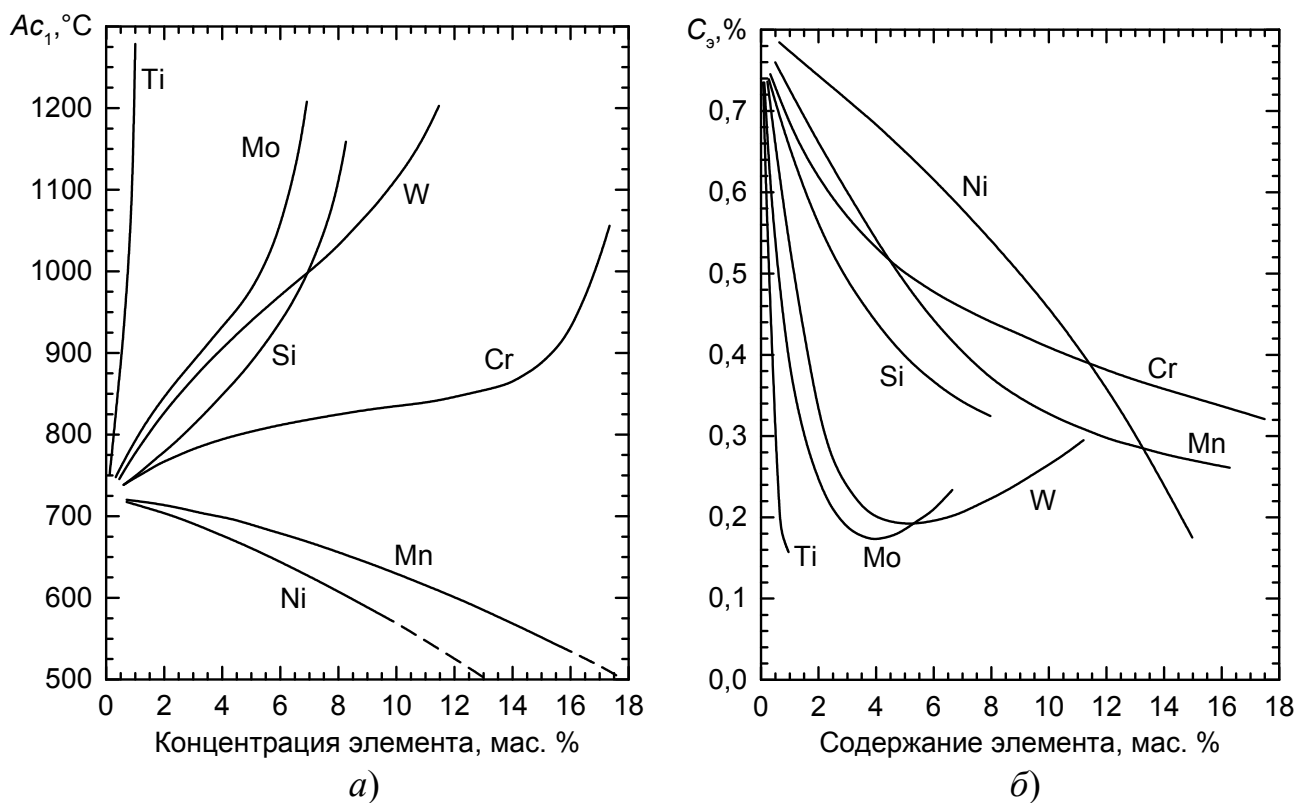


Рис. 1. Влияние легирующих элементов на температуру Ac_1 (a) и концентрацию углерода в эвтектоиде C_3 (б) [72]

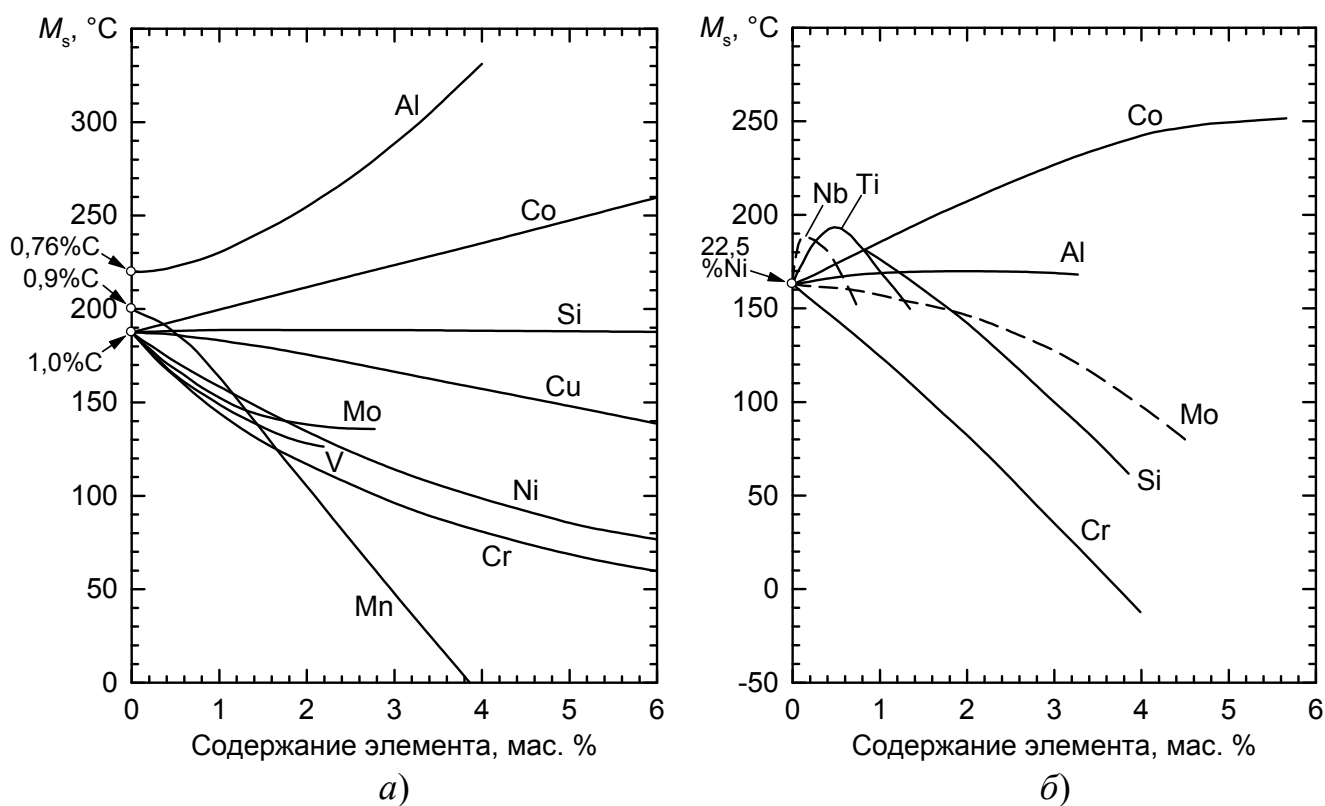


Рис. 2. Влияние легирующих элементов на мартенситную точку сплавов Fe–1 %C [73, 74] (a) и Fe–22,5 %Ni [47] (б)

е) Формула Дж. Элдиса [81] (для 0,09...0,81 %C; 0,35...1,79 %Mn; 0,02...1,49 %Si; $\leq 1,55$ %Cr; $\leq 4,56$ %Ni; $\leq 0,92$ %Mo):

$$Ac_1 = 712 - 17,8 \cdot Mn + 20,1 \cdot Si + 11,9 \cdot Cr - 19,1 \cdot Ni - 9,8 \cdot Mo. \quad (6)$$

ж) Формулы А. Кульмбурга [82] для сталей для крупных поковок (0,15...0,45 %C; 0,35...1,30 %Mn; 0,05...0,50 %Si; 0,1...1,9 %Cr; 0,03...2,80 %Ni; 0,03...0,85 %Mo; 0,01...0,35 %V):

$$Ac_1 = 747 - 17,4 \cdot Mn + 13,3 \cdot Cr - 24,8 \cdot Ni + 18,4 \cdot Mo \quad (7)$$

и коррозионностойких сталей (0,10...1,10 %C; 0,35...1,45 %Mn; 0,25...0,50 %Si; 11,0...17,7 %Cr; 0,25...2,45 %Ni; 0,05...1,65 %Mo; 0,01...0,35 %V):

$$Ac_{1H} = 765 - 30,2 \cdot C - 19,5 \cdot Mn + 134 \cdot Si - 67 \cdot Ni + 20,5 \cdot Mo - 64 \cdot V. \quad (8)$$

з) Формула О.Г. Касаткина, Б.Б. Винокура и В.Л. Пилюшенко [24, 83] (для $\leq 0,83$ %C; $\leq 2,0$ %Mn; $\leq 1,0$ %Si; $\leq 2,0$ %Cr; $\leq 3,0$ %Ni; $\leq 1,0$ %Mo; $\leq 1,0$ %W; $\leq 0,5$ %V; $\leq 1,0$ %Cu; $\leq 0,2$ %Al; $\leq 0,15$ %Ti; $\leq 0,2$ %Nb; $\leq 0,04$ %P; $\leq 0,04$ %S; $\leq 0,025$ %N; $\leq 0,01$ %B):

$$\begin{aligned} Ac_1 = & 723 - 7,08 \cdot Mn + 37,7 \cdot Si + 18,1 \cdot Cr - 8,95 \cdot Ni + 44,2 \cdot Mo + \\ & + 3,18 \cdot W + 50,1 \cdot V + 21,7 \cdot Al + 297 \cdot S - 830 \cdot N - \\ & - 11,5 \cdot C \cdot Si - 5,28 \cdot C \cdot Ni - 57,9 \cdot C \cdot Mo - 27,4 \cdot C \cdot V - \\ & - 14,0 \cdot Mn \cdot Si - 6,0 \cdot Mn \cdot Ni - 15,5 \cdot Mn \cdot Mo - 3,1 \cdot Si \cdot Cr + 6,77 \cdot Si \cdot Ni - \\ & - 0,8 \cdot Cr \cdot Ni + 30,8 \cdot Mo \cdot V - 0,84 \cdot Cr^2 - 0,46 \cdot Ni^2 - 3,46 \cdot Mo^2 - 28 \cdot V^2. \end{aligned} \quad (9)$$

2. Формулы для расчёта критической точки Ac_3 .

а) Формула Э. Гюнтера, Г. Радомски и Б. Охайм [76] (для 0,03...0,96 %C; 0,17...2,10 %Mn; 0,04...1,90 %Si; $\leq 3,3$ %Cr; $\leq 4,2$ %Ni; $\leq 1,0$ %Mo; $\leq 0,75$ %V; $\leq 0,1$ %Al; $\leq 0,15$ %Zr):

$$\begin{aligned} Ac_3 = & 924,8 - 231,1 \cdot \sqrt{C} + 53,7 \cdot Si - 15,9 \cdot Ni + 23,2 \cdot Mo + \\ & + 88,7 \cdot V + 78,6 \cdot Al - 439,2 \cdot Zr. \end{aligned} \quad (10)$$

б) Формула К. Эндрюса [77] (для 0,08...0,59 %C; 0,04...1,98 %Mn; 0,09...1,78 %Si; $\leq 4,48$ %Cr; ≤ 5 %Ni; $\leq 1,05$ %Mo; $\leq 4,10$ %W; $\leq 0,70$ %V; $\leq 0,072$ %As):

$$\begin{aligned} Ac_3 = & 910 - 203 \cdot \sqrt{C} + 44,7 \cdot Si - 15,2 \cdot Ni + 31,5 \cdot Mo + 13,1 \cdot W + 104 \cdot V + \\ & + (-30 \cdot Mn - 11 \cdot Cr - 20 \cdot Cu + 400 \cdot Al + 400 \cdot Ti + 700 \cdot P + 120 \cdot As); \end{aligned} \quad (11)$$

слагаемые в скобках автор называет статистически незначимыми.

в) Формула Р. Грейнджа [78] (для 0,3...0,6 %C; ≤ 2 %Mn; ≤ 1 %Si; $\leq 1,5$ %Cr; $\leq 3,5$ %Ni; $\leq 0,5$ %Mo):

$$Ac_3 = 854 - 179,4 \cdot C - 13,9 \cdot Mn + 44,4 \cdot Si - 1,7 \cdot Cr - 17,8 \cdot Ni. \quad (12)$$

г) Формула Т. Кунитакэ и Т. Като [79] для Cr-Si-Mo-V сталей (0,25...0,45 %C; 0,7...1,2 %Mn; 0,6...3,1 %Si; 0,8...2,9 %Cr; 0,2...0,9 %Mo; $\leq 0,4$ %V):

$$\begin{aligned} Ac_3 = & 930,21 - 394,75 \cdot C - \\ & - 14,40 \cdot Mn + 54,99 \cdot Si + 5,77 \cdot Cr + 24,49 \cdot Mo + 83,37 \cdot V. \end{aligned} \quad (13)$$

д) Формула Т. Кунитакэ [80] (для 0,13...0,73 %C; 0,39...2,04 %Mn; 0,15...1,62 %Si; $\leq 1,95$ %Cr; $\leq 5,00$ %Ni; $\leq 0,54$ %Mo; $\leq 0,98$ %Cu):

$$\begin{aligned} Ac_3 = & 912,0 - 230,5 \cdot C - 20,4 \cdot Mn + 31,6 \cdot Si - 14,8 \cdot Cr - 18,1 \cdot Ni + 16,8 \cdot Mo - \\ & - 39,8 \cdot Cu. \end{aligned} \quad (14)$$

е) Формула Дж. Элдиса [81] (для 0,09...0,81 %C; 0,35...1,79 %Mn; 0,02...1,49 %Si; $\leq 1,55$ %Cr; $\leq 4,56$ %Ni; $\leq 0,92$ %Mo):

$$Ac_3 = 871 - 254,4 \cdot C + 51,7 \cdot Si - 14,2 \cdot Ni. \quad (15)$$

ж) Формула А. Кульмбурга [82] для сталей для крупных поковок (0,15...0,45 %C; 0,35...1,30 %Mn; 0,05...0,50 %Si; 0,1...1,9 %Cr; 0,03...2,80 %Ni; 0,03...0,85 %Mo; 0,01...0,35 %V):

$$Ac_3 = 880 - 204 \cdot C + 19,5 \cdot Si - 17,2 \cdot Ni + 83,5 \cdot V. \quad (16)$$

з) Формула О.Г. Касаткина, Б.Б. Винокура и В.Л. Пилюшенко [24, 83] (для $\leq 0,83$ %C; $\leq 2,0$ %Mn; $\leq 1,0$ %Si; $\leq 2,0$ %Cr; $\leq 3,0$ %Ni; $\leq 1,0$ %Mo; $\leq 1,0$ %W; $\leq 0,5$ %V; $\leq 1,0$ %Cu; $\leq 0,2$ %Al; $\leq 0,15$ %Ti; $\leq 0,2$ %Nb; $\leq 0,04$ %P; $\leq 0,04$ %S; $\leq 0,025$ %N; $\leq 0,01$ %B):

$$\begin{aligned} Ac_3 = & 912 - 370 \cdot C - 27,4 \cdot Mn + 27,3 \cdot Si - 6,35 \cdot Cr - 32,7 \cdot Ni + 5,57 \cdot W + \\ & + 95,2 \cdot V + 72,0 \cdot Al + 70,2 \cdot Ti + 64,5 \cdot Nb + 276 \cdot P + 332 \cdot S - 485 \cdot N - 900 \cdot B + \\ & + 16,2 \cdot C \cdot Mn + 32,3 \cdot C \cdot Si + 15,4 \cdot C \cdot Cr + 48,0 \cdot C \cdot Ni + \\ & + 4,8 \cdot Mn \cdot Ni + 4,32 \cdot Si \cdot Cr - 18,6 \cdot Si \cdot Ni - 17,3 \cdot Si \cdot Mo + 40,5 \cdot Mo \cdot V + \\ & + 174 \cdot C^2 + 2,46 \cdot Mn^2 - 6,86 \cdot Si^2 - 0,322 \cdot Cr^2 + 1,24 \cdot Ni^2 + 9,9 \cdot Mo^2 - 60,2 \cdot V^2. \end{aligned} \quad (17)$$

3. Формулы для расчёта мартенситной точки M_s .

а) по В.И. Зюзину, В.Д. Садовскому и С.И. Баранчук [73, 74], в стали с ~ 1 %C Si не влияет на положение M_s ; 1 %Mn понижает M_s на 45, Cr — на 35, Ni — на 26, Mo — на 25, V — на 30, Cu — на 7 °C; 1 %Co повышает M_s на 12, а Al — на 18 °C (см. рис. 2, а).

б) Формула А.А. Попова [84]:

$$M_s = 520 - 320 \cdot C - 45 \cdot Mn - 5 \cdot Si - 30 \cdot Cr - 20 \cdot Ni - 20 \cdot Mo - 5 \cdot Cu. \quad (18)$$

в) Формулы К. Эндрюса [77] (для 0,11...0,60 %C; 0,04...4,87 %Mn; 0,11...1,89 %Si; $\leq 4,61$ %Cr; $\leq 5,04$ %Ni; $\leq 5,40$ %Mo):

$$M_s = 539 - 423 \cdot C - 30,4 \cdot Mn - 12,1 \cdot Cr - 17,7 \cdot Ni - 7,5 \cdot Mo \quad (19)$$

и

$$\begin{aligned} M_s = & 512 - 453 \cdot C + 217 \cdot C^2 + 15 \cdot Cr - 16,9 \cdot Ni - 9,5 \cdot Mo - 71,5 \cdot C \cdot Mn - \\ & 67,6 \cdot C \cdot Cr. \end{aligned} \quad (20)$$

г) Формула У. Стивена и А. Хейнса [85] (для 0,1...0,55 %C; 0,2...1,7 %Mn; $\leq 3,5$ %Cr; ≤ 5 %Ni; $\leq 1,0$ %Mo):

$$M_s = 561 - 474 \cdot C - 33 \cdot Mn - 17 \cdot Cr - 17 \cdot Ni - 21 \cdot Mo. \quad (21)$$

д) Формула Л. Карапеллы [86]:

$$\begin{aligned} M_s = & 513,9 \cdot (1 - 0,620 \cdot C) \cdot (1 - 0,092 \cdot Mn) \cdot (1 - 0,033 \cdot Si) \cdot (1 - 0,070 \cdot Cr) \times \\ & \times (1 - 0,045 \cdot Ni) \cdot (1 - 0,029 \cdot Mo) \cdot (1 - 0,013 \cdot W) \cdot (1 + 0,120 \cdot Co) - 18. \end{aligned} \quad (22)$$

е) Формула П. Пейсона и К. Сэвиджа [87]:

$$\begin{aligned} M_s = & 499 - 317 \cdot C - 33,3 \cdot Mn - 11,1 \cdot Si - 27,8 \cdot Cr - 16,7 \cdot Ni - 11,1 \cdot Mo - \\ & 11,1 \cdot W. \end{aligned} \quad (23)$$

ж) Формула Е. Роуланда и С. Лайла [88], уточняющая формулу (23):

$$\begin{aligned} M_s = & 499 - 333 \cdot C - 33,3 \cdot Mn - 11,1 \cdot Si - 27,8 \cdot Cr - 16,7 \cdot Ni - 11,1 \cdot Mo - \\ & 11,1 \cdot W. \end{aligned} \quad (24)$$

з) Формула Р. Грейнджа и Г. Стюарта [89] (для 0,20...0,85 %C; $\leq 1,5$ %Cr; ≤ 1 %Mo):

$$M_s = 538 - 361 \cdot C - 38,9 \cdot Mn - 38,9 \cdot Cr - 20 \cdot Ni - 27,8 \cdot Mo. \quad (25)$$

и) Формула А. Неренберга [90], уточняющая формулу (23):

$$M_s = 499 - 300 \cdot C - 33,3 \cdot Mn - 11,1 \cdot Si - 22,2 \cdot Cr - 16,7 \cdot Ni - 11,1 \cdot Mo. \quad (26)$$

к) Формула Т. Кунитакэ [80] (для 0,13...0,73 %C; 0,39...2,04 %Mn; 0,15...1,62 %Si; $\leq 1,95$ %Cr; $\leq 5,00$ %Ni; $\leq 0,54$ %Mo; $\leq 0,98$ %Cu):

$$M_s = 560,5 - 407,3 \cdot C - 37,8 \cdot Mn - 7,3 \cdot Si - 19,8 \cdot Cr - 19,5 \cdot Ni - 4,5 \cdot Mo - 20,5 \cdot Cu. \quad (27)$$

л) Формула Дж. Элдиса [81] (для 0,09...0,81 %C; 0,35...1,79 %Mn; 0,02...1,49 %Si; $\leq 1,55$ %Cr; $\leq 4,56$ %Ni; $\leq 0,92$ %Mo):

$$M_s = 531 - 391,2 \cdot C - 43,3 \cdot Mn - 16,2 \cdot Cr - 21,8 \cdot Ni. \quad (28)$$

м) Формулы А. Кульмбурга [82] для сталей для крупных поковок (0,15...0,45 %C; 0,35...1,30 %Mn; 0,05...0,50 %Si; 0,1...1,9 %Cr; 0,03...2,80 %Ni; 0,03...0,85 %Mo; 0,01...0,35 %V):

$$M_s = 572 - 386 \cdot C - 69 \cdot Mn - 43 \cdot Cr - 26 \cdot Ni \quad (29)$$

и коррозионностойких сталей (0,10...1,10 %C; 0,35...1,45 %Mn; 0,25...0,50 %Si; 11,0...17,7 %Cr; 0,25...2,45 %Ni; 0,05...1,65 %Mo; 0,01...0,35 %V):

$$M_s = 492 - 125 \cdot C - 65,5 \cdot Mn - 10 \cdot Cr - 29 \cdot Ni. \quad (30)$$

н) Формула И. Артингера [91, с. 101]:

$$M_s = 520 - (360 - C) \cdot C - 33 \cdot Mn - 11 \cdot Si - 22 \cdot Cr - 17 \cdot Ni - 11 \cdot Mo - 11 \cdot W + 6 \cdot Co + 17 \cdot Al. \quad (31)$$

о) Формула А.Б. Стеблова, Е.И. Понкратина и Д.В. Ленартовича [92] для инструментальных сталей (0,1...0,75 %C; 0,15...1,6 %Mn; 0,17...2,4 %Si; 0,2...1,8 %Cr; 0,1...3,5 %Ni; $\leq 1,2$ %Mo; $\leq 2,5$ %W; $\leq 0,5$ %V; $\leq 0,09$ %Ti; $\leq 0,05$ %B):

$$M_s = 487,4 - 286,3 \cdot C - 34,3 \cdot Mn - 27,9 \cdot Cr - 16 \cdot Ni - 4,8 \cdot Mo - 2,4 \cdot W - 58,1 \cdot V + 178,1 \cdot Ti + 1755,6 \cdot B. \quad (32)$$

4. Формулы для расчёта температуры начала бейнитного превращения B_s .

а) Формула У. Стивена и А. Хейнса [85] (для 0,1...0,55 %C; 0,2...1,7 %Mn; $\leq 3,5$ %Cr; ≤ 5 %Ni; $\leq 1,0$ %Mo):

$$B_s = 830 - 270 \cdot C - 90 \cdot Mn - 70 \cdot Cr - 37 \cdot Ni - 83 \cdot Mo. \quad (33)$$

б) Формула Т. Кунитакэ и Я. Окады [93] (для 0,11...0,56 %C; 0,34...1,49 %Mn; 0,14...0,40 %Si; 0,14...4,80 %Cr; 0,23...4,33 %Ni; 0,07...1,99 %Mo):

$$B_s = 732 - 202 \cdot C - 85 \cdot Mn + 216 \cdot Si - 47 \cdot Cr - 37 \cdot Ni - 39 \cdot Mo. \quad (34)$$

в) Формула А. Кульмбурга [82] для сталей для крупных поковок (0,15...0,45 %C; 0,35...1,30 %Mn; 0,05...0,50 %Si; 0,1...1,9 %Cr; 0,03...2,80 %Ni; 0,03...0,85 %Mo; 0,01...0,35 %V):

$$B_s = 813 - 303 \cdot C - 86 \cdot Mn + 107 \cdot Si - 68 \cdot Cr - 37 \cdot Ni - 108 \cdot Mo. \quad (35)$$

2. СТРУКТУРА ПАКЕТНОГО МАРТЕНСИТА В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА

В сплавах железа наблюдается мартенсит различных морфологических типов. Согласно одной из наиболее распространённых классификаций [94] выделяют:

а) реечный (пакетный) мартенсит, очень мелкие кристаллы которого имеют форму плоских реек и группируются в пакеты (подробнее см. ниже); его габитусная плоскость $\{111\}_\gamma$;

б) бабочкообразный (баттерфляй) мартенсит, кристаллы которого образуют парные сочленения кристаллов, находящихся во взаимно двойниковой ориен-

тации и по внешнему виду действительно напоминают бабочку, птицу или летучую мышь — рис. 3, *а*; в ряде случаев кристаллы могут иметь мидриб; габитусная плоскость бабочкообразного мартенсита — $\{225\}_{\gamma}$;

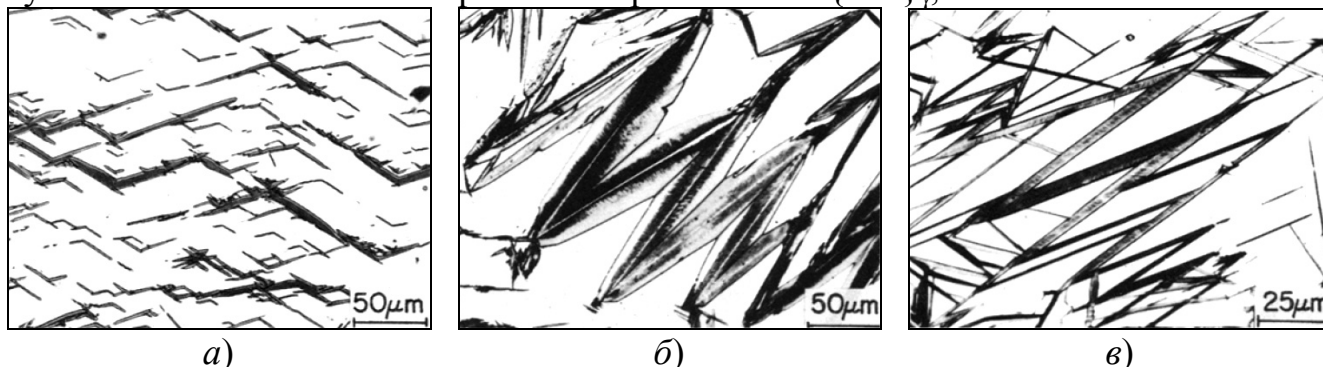


Рис. 3. Микроструктура мартенсита разной морфологии [94]:

а — бабочкообразный мартенсит в сплаве 73Ni20; *б* — линзовидный мартенсит в сплаве 23Ni31; *в* — тонкопластинчатый мартенсит в сплаве 29Ni31

в) линзовидный (пластинчатый) мартенсит, кристаллы которого состоят из двойникового мидриба и периферийных областей с высокой плотностью дислокаций и сопрягаются под различными углами — рис. 3, *б*; его габитусная плоскость $\{259\}_{\gamma}$ или $\{3, 10, 15\}_{\gamma}$;

г) тонкопластинчатый мартенсит в виде тонких полностью двойникованных пластин с габитусной плоскостью $\{3, 10, 15\}_{\gamma}$ — рис. 3, *в*.

Наиболее чётко все эти виды морфологии выявляются в сплавах Fe–Ni–C, часто используемых при исследовании мартенситных превращений. Диаграмма, ориентировочно показывающая положение мартенситной точки и морфологию мартенсита в зависимости от содержания никеля и углерода в этих сплавах приведена на рис. 4 по данным [94–96]. С понижением температуры превращения морфология мартенсита закономерно изменяется. В работе [95] исследована концентрационная зависимость типа кинетики мартенситного превращения в сплавах Fe–Ni–C; граничная линия между сплавами с обычной атермической и взрывной кинетикой практически совпадает с границей между бабочкообразным и линзовидным мартенситом по [94].

Практически во всех конструкционных (углеродистых, мало- и среднелегированных) сталях, сплавах Fe–C, содержащих до 0,6 %C, сплавах Fe–Ni, содержащих до 27 %Ni, мартенситно-старееющих сталях типа 03Ni18K9M5T и др. образуется пакетный мартенсит. Поэтому с практической точки зрения именно этот вид морфологии является наиболее важным. Однако внимание исследователей в большей степени привлекал мартенсит других типов. Причина этого заключается в том, что бабочкообразный, линзовидный и тонкопластинчатый мартенсит образуется в форме крупных кристаллов, чётко выделяющихся на фоне окружающего их большого количества остаточного аустенита. Это позволяет легко определять как кристаллографические характеристики структуры, ориентационные соотношения и т.п., так и форму и взаимное расположение α -кристаллов. Характерной же структурной единицей реального мартенсита яв-

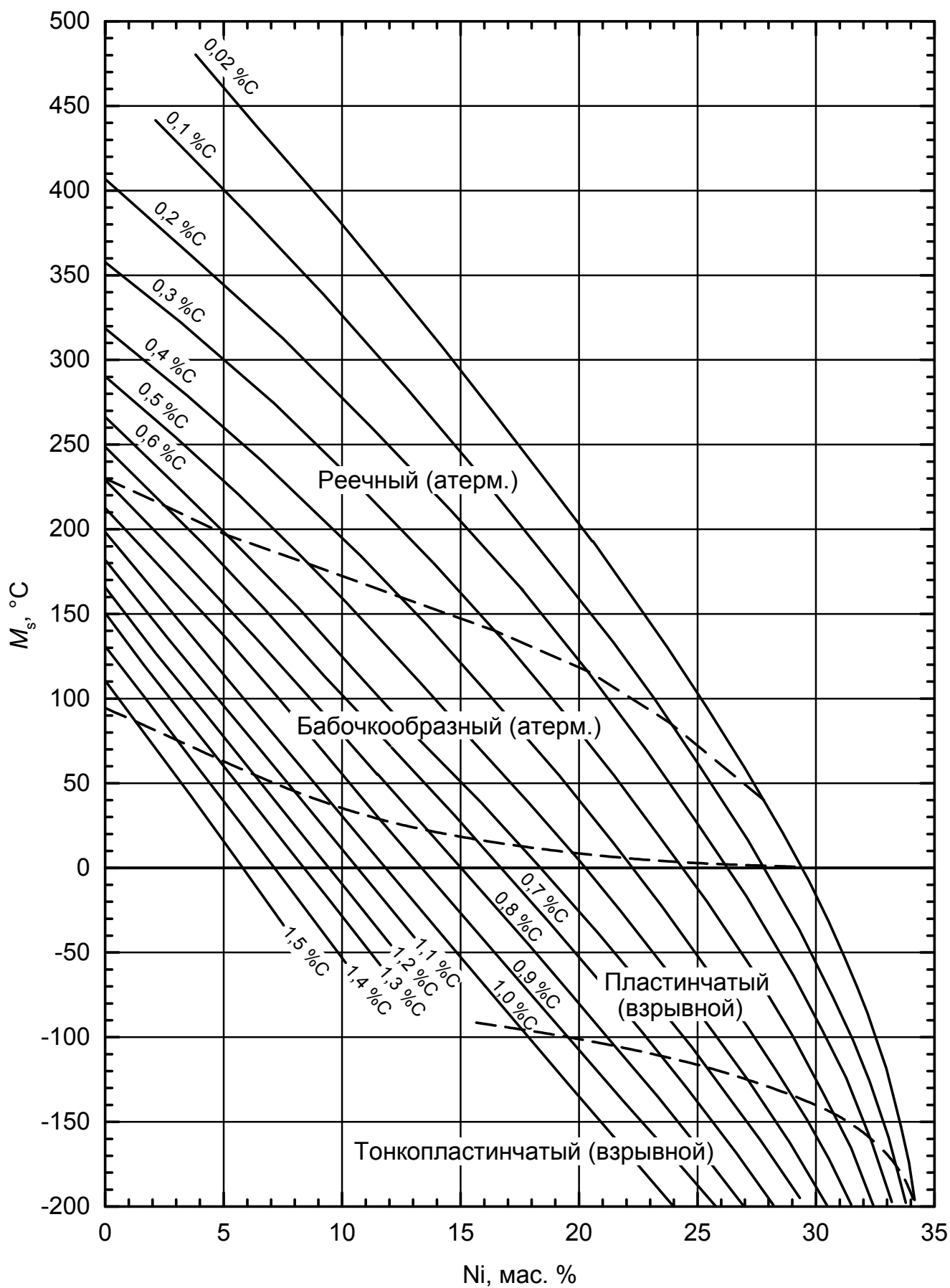


Рис. 4. Температуры начала мартенситного превращения и области существования разных типов мартенсита в сплавах железо–никель–углерод по [94–96]

ляется пакет — конгломерат переплетённых между собой сложным образом мелких кристаллов-реек, почти не содержащий остаточного аустенита. Это значительно усложняет оптические и электронномикроскопические исследования. При оптических исследованиях дополнительная трудность связана с плохой протравливаемостью элементов такой структуры. Следствием всего этого является то, что пакетный мартенсит до сих пор можно назвать «одной из наиболее изучаемых... и наименее изученных структур» [97].

Можно считать установленными следующие факты, относящиеся к структуре реечного мартенсита. Основной структурной единицей реечного мартенсита является пакет, состоящий из кристаллов. Отдельные кристаллы имеют форму реек с соотношением размеров длина : ширина : высота около 30 : 7 : 1 [98] или 15 : 3 : 1 [99]. Средняя толщина реек обычно составляет 0,1...0,5 мкм; она несколько уменьшается с ростом содержания углерода и мало зависит от размера аустенитного зерна [100]. Каждая рейка образуется из зародыша в результате отдельного акта превращения; высказывавшееся некоторыми исследователями мнение о том, что рейки являются продуктом релаксационных процессов в мартенсите [101], опровергается наличием между рейками прослоек остаточного аустенита [102] и прямыми электронномикроскопическими наблюдениями процесса превращения [103]. Размеры пакетов, в отличие от реек, определяются размерами аустенитных зёрен [104, 105] и могут колебаться от единиц и десятков микрон (в обычных поликристаллических образцах) до миллиметров и даже сантиметров (в крупных монокристаллах) [106]. В одном зерне аустенита образуется от нескольких единиц до нескольких сотен пакетов [104]. Остаточный аустенит присутствует в виде тонких прослоек толщиной в несколько сотен ангстрем по границам реек [107, 108]; в ряде случаев его не наблюдается вообще [102, 109]. Ориентационные соотношения (ОС) между мартенситом и аустенитом близки к ОС Курдюмова–Закса [25]. Габитусная плоскость близка к $\{111\}_\gamma$; следуя [110], её часто описывают как $\{557\}_\gamma$. В субструктуре наблюдается высокая плотность дислокаций, а двойников превращения почти нет [23].

Значительные разногласия в литературе наблюдаются по вопросу о взаимной ориентации и расположении реек. По мнению многих исследователей, в каждом пакете наблюдается лишь одна или две (двойниковые или произвольные) ориентировки мартенситных кристаллов [111–113]. Использование монокристалльных образцов, где образуются крупные пакеты, значительно расширило возможности таких исследований. Результаты, полученные на монокристаллах (в основном конструкционных легированных сталей) В.М. Счастливым [106, 114, 115] и М.А. Штремелем [99, 116], показали, что в пределах каждого пакета реализуются три пары двойниковых ориентировок мартенсита (из 24 ориентировок, возможных по ОС Курдюмова–Закса), которые имеют общую плоскость первого сдвига $(111)_\gamma$. Всего в аустенитном зерне могут образовываться пакеты 4 видов, по количеству плоскостей $(111)_\gamma$. Ориентировки реек чередуются таким образом, чтобы получить квазиизотропное изменение объёма по всем трём направлениям, несмотря на тетрагональность решётки мартенсита. Поскольку длинные оси реек параллельны направлениям $\langle 110 \rangle_\gamma$, лежащим в

плоскости сдвига, то в сечении пакета по габитусной плоскости виден «паркет» из реек, вытянутых вдоль трёх направлений, лежащих под углом 60° , а в сечении любой другой плоскостью (что обычно и получается при изготовлении шлифа или фольги) пакет выглядит как набор реек с параллельными границами [99, 115] (см. рис. 5, а).

Соотношения количества малоугловых, высокоугловых и двойниковых границ между рейками в пакете, изученные в работах [108, 117, 118], в целом не противоречат этой схеме [115]; при этом авторы [108] отмечали, что в отдельных областях пакета наблюдались сочетания реек одной, двух или трёх ориентировок, но в пакете в целом присутствовали все шесть. В то же время в [117] было обнаружено повышенное количество малоугловых границ.

По мнению акад. В.М. Счастливцева [115], одной из причин этого может являться то, что в указанных работах использовались не обычные конструкционные стали, а низкоуглеродистые сплавы Fe–C, Fe–Ni и Fe–Ni–Mn, в которых, возможно, рейки одной ориентировки чаще образуются рядом друг с другом. Многие авторы действительно сообщали о тенденции реек одной ориентировки группироваться в кластеры [117, 119], или даже о существовании внутри пакетов структурных единиц промежуточного уровня иерархии — «блоков» реек одной (или двух двойниковых) ориентировок [101, 112]. М.А. Штремель полагает, что пакет состоит из набора плоских слоёв, в каждом из которых присутствуют рейки только двух двойниково связанных ориентировок; всего, таким образом, в пакете имеются слои трёх типов [116, 118]. Мнения о существовании слоёв реек придерживаются и некоторые другие авторы [120]. На наличие группировки реек в пакетах мартенсита указывает также то, что следы сдвига на рельефе в несколько раз шире индивидуальных реек [121, 122]. Впоследствии сотрудники В.М. Счастливцева повторили свои исследования, но не на среднеуглеродистых сталях, а на сплавах Fe–(15...18) %Ni [123]. Это исследование подтвердило, что в железоникелевых сплавах внутри пакетов существуют блоки реек, имеющих одну ориентировку.

Зависимость иерархии структуры пакета от химического состава сплава была подробно изучена И. Тамурой с сотрудниками [100, 104, 124, 125]. Он полностью подтверждает мнение А. Мардера [112] о том, что в сплавах Fe–Ni с содержанием более 15 %Ni пакет разбивается на чёткие блоки, состоящие преимущественно из реек одной ориентировки; различные блоки одного пакета имеют общую плоскость габитуса, но различное направление реек (рис. 5, б и 6, а). По данным И. Тамуры, тройная иерархия «рейка–блок–пакет» проявляется и железоуглеродистых сплавах, однако лишь при низких содержаниях углерода (0,1...0,2 %C), и при этом блоки имеют клиновидную форму и зачастую раздроблены (рис. 5, в и 6, б). С повышением содержания углерода блоки утоньшаются, границы между ними становятся всё менее заметными. В стали с 0,4 %C блоков внутри пакетов уже практически нет (рис. 6, в). При концентрациях свыше ~0,5 %C границы пакетов также практически исчезают, и весь объём исходного зерна аустенита оказывается заполненным нерегулярно расположенными непараллельными рейками (рис. 6, г). Форма реек при этом также из-

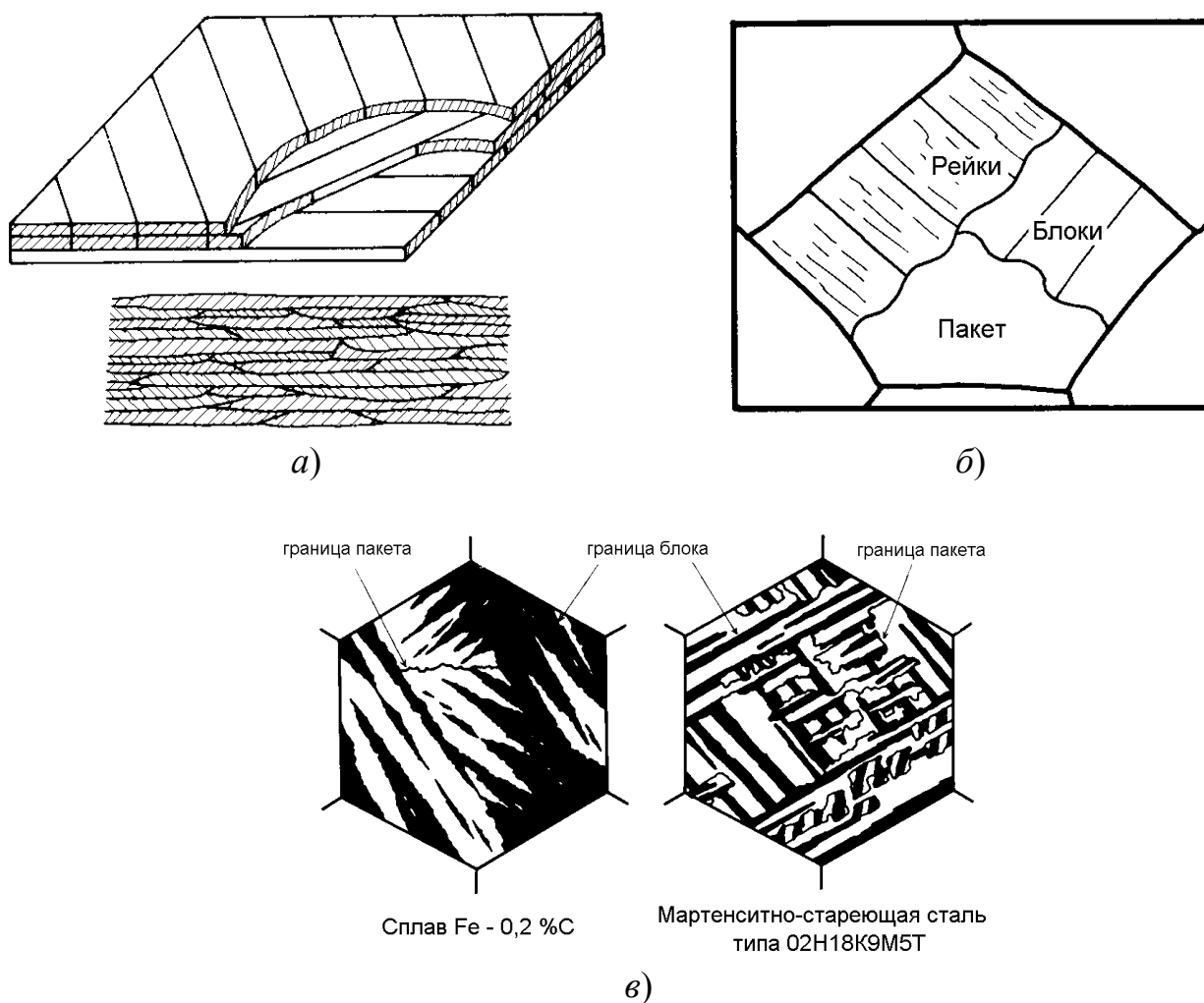


Рис. 5. Схемы строения пакетного мартенсита. *а* — схема слоистого строения пакета по $[118]$, вид в габитусной плоскости $(111)_\gamma$ и в негабитусной плоскости; *б* — схема иерархии рейка–блок–пакет по $[112]$; *в* — схема строения блоков и пакетов реечного мартенсита типа II и I по $[104]$

меняется, приближаясь к форме кристаллов пластинчатого мартенсита, и увеличивается разброс их размеров. Фактически при высоких содержаниях углерода структура реечного мартенсита начинает приближаться к структуре пластинчатого мартенсита, который появляется при дальнейшем повышении содержания углерода (рис. 6, *д*).

В соответствии с этим И. Тамура выделил 4 морфологических типа реечного мартенсита: I (чётко выраженные пакеты и крупные блоки с параллельными границами, занимающие весь объём пакета), II (пакеты выражены чётко, но блоки приобретают клиновидную форму и дробятся), III (пакеты ещё наблюдаются, но блоки отсутствуют) и IV (полностью неупорядоченное расположение реек) [100, 104, 124–126] — см. рис. 6. В сплавах Fe–Cr и Fe–Cr–C с повышением содержания хрома или углерода также наблюдалось вырождение пакет-

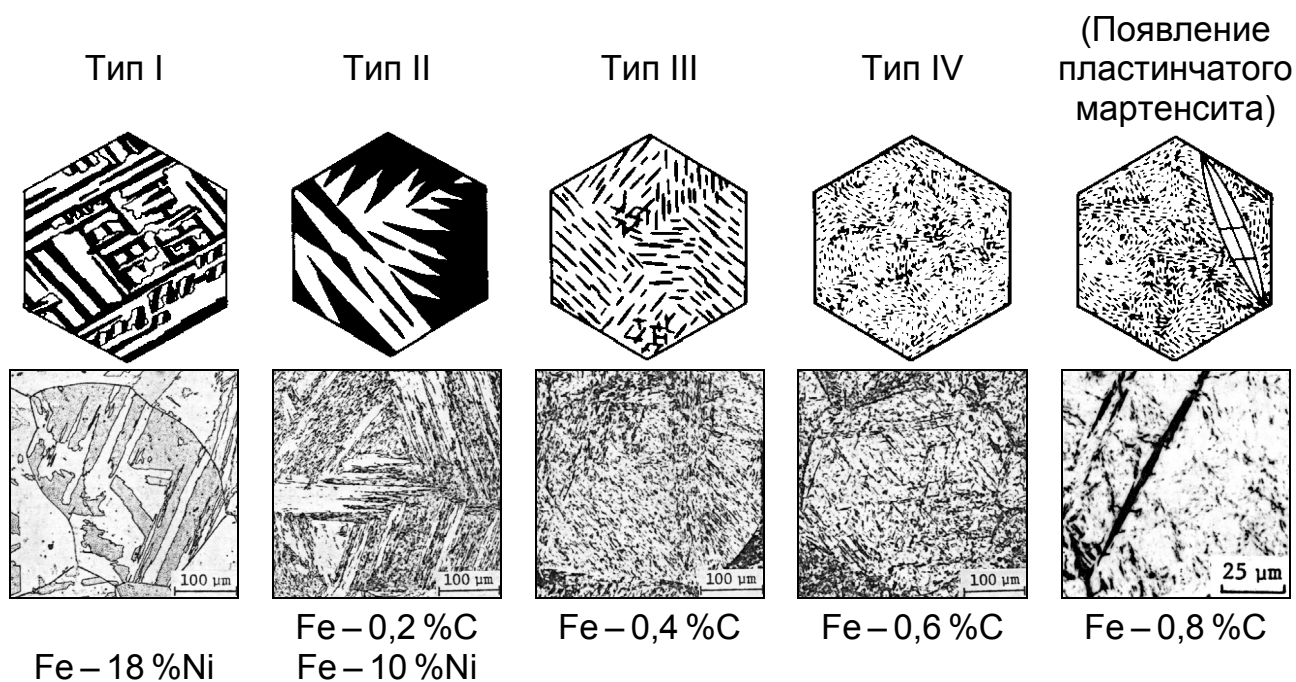


Рис. 6. Смена типов структуры пакетного мартенсита с изменением содержания никеля и углерода по И. Тамуре [100, 104, 124–126]

ной структуры и уменьшение размеров пакетов вплоть до полностью нерегулярного расположения реек [109, 127]. Повышение содержания никеля в сплавах Fe–Ni действует, по-видимому, в обратном направлении: в сплавах Fe–(18...24) %Ni структура соответствует типу I, а в сплаве Fe–10 %Ni — типу II [124]. Можно ожидать, что в легированных сталях, в соответствии с общей тенденцией [128], исчезновение блоков должно наступать при более низких содержаниях углерода, чем в углеродистых; возможно, именно поэтому некоторые авторы блоков не наблюдали [115].

В последние годы, в связи с появлением нового эффективного метода изучения ориентировок кристаллитов в твёрдых телах — дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) в растровом электронном микроскопе, Т.Маки с сотрудниками повторил свои исследования 1970-х гг., выполненные с И. Тамурой, подтвердив и уточнив обнаруженные тогда закономерности [129, 130]. В частности, авторы новых работ указывают, что блоки (всё более тонкие, вплоть до толщины в несколько реек) сохраняются в реечном мартенсите всех типов. При этом в реечном мартенсите типов I, II и даже III каждый блок содержит рейки не одной, а двух близких ориентировок, так что всего в пакете имеется три типа блоков. Рейки каждой из двух ориентировок группируются друг с другом, образуя субблоки, также становящиеся всё меньшими и более неправильными с повышением содержания углерода. Другие авторы, использовавшие тот же метод, подтверждают эти выводы [131].

Процесс образования реечного мартенсита изучался авторами работ [103, 110, 112, 124, 132, 133]. Практически все они отмечают, что формирование пакета может идти двумя различными путями: а) параллельные рейки образуются

непосредственно одна возле другой, так что пакет растёт в толщину непрерывным фронтом; б) зарождение новых реек происходит параллельно образовавшимся ранее, но на некотором расстоянии от них, так что внутри пакета образуется прослойка аустенита, которая затем также заполняется рейками. Важной особенностью является также то, что часто рейки образуются не по отдельности, а группами [112].

Последовательное и независимое зарождение реек идут одновременно [112]. Однако И. Тамура указывает [124], что даже в сплавах с реечным мартенситом типа I второй процесс преобладает, а при переходе к типу III или IV рейки вообще перестают образовываться группами. Авторы [110, 112, 124, 133] считают, что механизм независимого зарождения реек в пакете непосредственно ответствен за образование блоков.

Таким образом, большое число экспериментальных данных свидетельствует о сложной иерархической структуре пакетного мартенсита, в которой рейки группируются в кластеры или блоки. Склонность к образованию блоков уменьшается с ростом концентрации углерода, что связано, вероятно, с увеличением степени тетрагональности мартенсита и изменением вследствие этого условий компенсации напряжений при образовании ансамбля реек. В среднеуглеродистых сталях блоки, по-видимому, вырождаются в слои реек. Такая сложная структура оказывает существенное влияние на механические свойства сталей со структурой пакетного мартенсита (как свежезакалённого, так и подвергнутого отпуску, поскольку рекристаллизации α -фазы при отпуске обычно не происходит, и кристаллы мартенсита сохраняют свою форму и ориентировку). В частности, ряд авторов указывает, что эффективным размером, входящим в уравнение Холла–Петча, является не размер зерна, а размер пакета [134] или блока [100]. По мнению И. Тамуры [100], развитая иерархия структуры внутри пакета у мартенситно-старееющих сталей может быть одной из причин их высокого сопротивления хрупкому разрушению.

3. ВОДОРОД И ФЛОКЕНЫ В СТАЛИ

3.1. Теория образования флокенов

Флокенами (от нем. Flocken — снежинки, хлопья) называются тонкие внутренние трещины, возникающие при охлаждении катаной или кованой стали крупных сечений при температурах ниже 150...200 °С. В изломе они имеют вид круглых или овальных серебристо-белых пятен размером от долей миллиметра до нескольких сантиметров. Флокены образуются в сталях, испытывающих $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение. В сталях ферритного и аустенитного класса они обычно не образуются; мало чувствительны к ним и ледебуритные стали. Флокены возникают не сразу, а по истечении некоторого инкубационного периода, который

может продолжаться от нескольких часов до нескольких месяцев. Появление флокенов является неисправимым браком.

Теорий образования флокенов предлагалось много, но все они признают решающую роль растворённого в стали водорода, хотя определённое значение имеют и внутренние растягивающие напряжения, ликвация, структура стали и др. Растворимость водорода в жидком и твёрдом (δ , γ и α) железе при давлении молекулярного водорода $P_{H_2} = 1$ атм равна

$$\lg C_H^{\text{ж}} = 2,362 - 1637/T; \quad (36a)$$

$$\lg C_H^{\delta} = 1,262 - 1340/T; \quad (36б)$$

$$\lg C_H^{\gamma} = 1,677 - 1182/T; \quad (36в)$$

$$\lg C_H^{\alpha} = 1,677 - 1420/T. \quad (36г)$$

Здесь C_H выражена в удобных для практики единицах — кубических сантиметрах газообразного H_2 при нормальных условиях (температуре 0°C и давлении 1 атм) на 100 г металла. Для пересчёта в другие единицы можно пользоваться следующими соотношениями (докажите самостоятельно): $1 \text{ см}^3/100 \text{ г} = 4,98 \cdot 10^{-3} \text{ ат. \%} = 8,99 \cdot 10^{-5} \text{ мас. \%} = 0,899 \text{ ppm}$ (propromille — [массовых] частей на миллион). Как видно из рис. 7, растворимость водорода в аустените больше, чем в α -фазе, поэтому после $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения концентрация водорода в феррите или мартенсите оказывается существенно выше равновесной. Избыточный водород выделяется в порах, скоплениях вакансий или дислокаций и т.п., служащих зародышами будущих трещин. Наполнение поры водородом происходит путём атомной диффузии растворенного газа из объема металла. По мере натекания

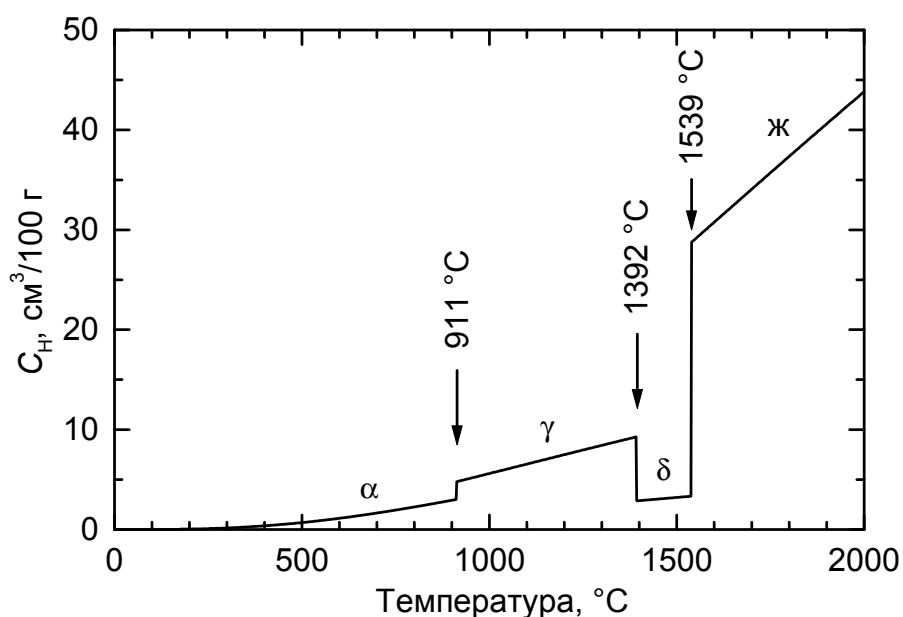


Рис. 7. Растворимость водорода в железе при различных температурах

водорода давление газа P_{H_2} в поре возрастает, пока не достигнет величины $P_{H_2}^{кр}$, при которой интенсивность механических напряжений на границе трещины

$$K = \alpha P_{H_2} \sqrt{L}, \quad (37)$$

где L — характерная длина зародыша трещины, достигает критического значения K_c , определяемого вязкостью разрушения стали и, вероятно, сегрегацией атомов водорода в вершине трещины. При выполнении условия $P_{H_2} \geq P_{H_2}^{кр}$, то есть $K \geq K_c$, начинается рост трещины. Но это приводит к падению давления, поэтому вскоре развитие трещины останавливается. Требуется некоторое время для дальнейшего повышения давления из-за натекания газа и начала следующего рывка вершины трещины.

Рассмотрим описанную общую картину развития флокенов более подробно (см. [135, 136]). Равновесное давление молекулярного водорода в порах регулируется законом Сиверта растворения водорода в железе или стали

$$C_H = \Lambda_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \sqrt{P_{H_2}} \quad (38)$$

и уравнением состояния газа H_2 в полости

$$P_{H_2} V = \frac{m_H}{2A_H} RT. \quad (39)$$

Измерив экспериментально величину C_H , можно определить массу водорода в образце объёмом V_0 [см³] из выражения

$$m_H = \beta V_0 C_H, \text{ г}, \quad (40)$$

где

$$\beta = \frac{\rho}{100} \cdot \frac{2A_H}{22,40 \cdot 10^3} = 7,073 \cdot 10^{-6}, \quad (41)$$

$\rho = 7,86$ г/см³ — плотность стали, $A_H = 1,008$ г/моль — атомная масса водорода, а $22,40 \cdot 10^3$ см³ — объём 1 моль идеального газа при нормальных условиях.

Для раствора водорода в α -Fe, как следует из (36), $\Lambda_0 = 47,53$ (см³/100 г) · атм^{-1/2}, а энергия активации растворения $E = 27,18$ кДж/моль. Закон Сиверта (38) определяет концентрацию водорода в железе, если оно при некоторой температуре T находится в равновесии с атмосферой молекулярного водорода, характеризующейся давлением P_{H_2} . Пусть при высокой температуре образец имеет равновесную концентрацию водорода C_H^0 . При относительно быстром охлаждении образца вне водородной атмосферы большая часть водорода, не успев выйти путём диффузии на поверхность и покинуть образец, сохранится в нём. Предположим, что в образце возникла бесконечно малая по размеру пора. Тогда давление водорода в ней будет определяться условием равновесия с растворённым в стали газом:

$$P_{H_2} = \Lambda_0^{-2} \exp\left(\frac{2E}{RT}\right) \cdot (C_H^0)^2. \quad (42)$$

Если, например, $C_H^0 = 5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, то при 1000, 500, 300 и 100 К равновесное давление окажется равным 7,6; $5,3 \cdot 10^3$; $3,2 \cdot 10^7$ и $2,8 \cdot 10^{26}$ атм. Известно, что окружное растягивающее напряжение у поверхности сферической полости составляет $P_{H_2}/2$. Таким образом, уже в районе 450 К у поверхности будет достигнуто напряжение, превышающее предел прочности $\sigma_b \approx 1000 \text{ МПа}$ ($1 \text{ МПа} = 9,87 \text{ атм}$), и начнётся разрушение. Для комнатной температуры возникающие вокруг поры напряжения на четыре порядка превышают σ_b . Если форма поры или зародыша трещины отличается от сферической, то вследствие концентрации напряжения у вершины зародыша трещины разрушение произойдёт и при меньшем давлении водорода, определяемом соотношением (37).

Однако необходимо учесть, что реальные образцы содержат достаточно большое количество пор, обладающих конечным суммарным объемом V_{π} . Тогда может оказаться, что найденные значения давления не будут достигаться в силу ограниченности количества газа, заключённого в образце. Если объёмная доля пор в образце равна $f = V_{\pi}/V_0$, и весь запасённый в металле водород полностью выделится в них, то давление в порах будет равно

$$P_{H_2} = \frac{m_H RT}{2A_H V_{\pi}} = \frac{\beta R}{2A_H f} \cdot C_H^0 T = \frac{2,879 \cdot 10^{-4}}{f} \cdot C_H^0 T, \text{ атм} \quad (43)$$

[газовая постоянная равна $R = 82,05 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$]. При этом мы предполагаем, что давление в порах разного размера возрастает одинаково. Пусть $f = 0,001$, то есть суммарный объём пор составляет 0,1 % объёма образца; тогда реально достижимое давление, например, при $C_H^0 = 5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ и $T = 300 \text{ К}$ будет равно $P_{H_2} = 432 \text{ атм}$. Это значительное давление, но гораздо меньшее, чем определённое по уравнению Сиверта (42).

Таким образом, необходимо учитывать совместное действие обоих факторов, и истинное давление можно определить лишь совместным решением уравнений (38) и (39) с учётом постоянства массы водорода в образце. С этой целью рассчитаем массу водорода в порах

$$m_H^{(1)} = \frac{2A_H P_{H_2} V_0 f}{RT} \quad (44a)$$

и массу водорода, растворённого в стали,

$$m_H^{(2)} = \beta V_0 C_H. \quad (44б)$$

Выделившийся в порах и растворённый в металле водород находятся в равновесии при неизменной сумме

$$m_H^{(1)} + m_H^{(2)} = m_H = \beta V_0 C_H^0, \quad (44в)$$

где C_H^0 — концентрация растворённого водорода в стали, не содержащей пор, приближённо совпадающая с исходной высокотемпературной концентрацией. После подстановки (44a) и (44б) в (44в) получаем

$$C_H^0 = C_H + P_{H_2} \cdot \frac{2A_H f}{\beta RT} \quad (45)$$

и далее с учётом (38) приходим к окончательному выражению

$$P_{H_2} + \frac{\beta RT}{2A_H f} \Lambda \sqrt{P_{H_2}} - \frac{\beta RT}{2A_H f} C_H^0 = 0, \quad (46)$$

которое представляет собой квадратное уравнение относительно $\sqrt{P_{H_2}}$. Через Λ обозначен коэффициент растворимости $\Lambda = \Lambda_0 \exp(-E/RT)$, имеющий смысл равновесной концентрации водорода в стали при давлении водорода в 1 атм. Решение уравнения (46) имеет вид

$$\sqrt{P_{H_2}} = \frac{\beta RT \Lambda}{4A_H f} \left[\sqrt{\frac{8A_H f C_H^0}{\beta RT \Lambda^2} + 1} - 1 \right] \quad (47a)$$

или, если подставить численные значения,

$$P_{H_2} = 4,681 \cdot 10^{-5} \left(\frac{T}{f} \right)^2 \exp\left(-\frac{6538}{T}\right) \left[\sqrt{6,150 \frac{f C_H^0}{T} \exp\left(\frac{6538}{T}\right) + 1} - 1 \right]^2. \quad (47b)$$

При $T \rightarrow 0$ параметр Λ в (47a) также стремится к нулю. Поэтому при низких температурах первое слагаемое под знаком радикала неограниченно возрастает, единицей по сравнению с ним можно пренебречь, и

$$P_{H_2} \approx \frac{\beta RT}{2A_H f} C_H^0, \quad (48)$$

что совпадает с (43). Как и следовало ожидать, при низких температурах реализуется ситуация, когда весь водород концентрируется в порах. В другом предельном случае, при $T \rightarrow \infty$, первое слагаемое становится малым параметром. Разложив подкоренное выражение в ряд по этому параметру и ограничиваясь первым членом разложения, находим соотношение, аналогичное (42):

$$P_{H_2} \approx \left(\frac{C_H^0}{\Lambda} \right)^2. \quad (49)$$

Таким образом, при высоких температурах давление в порах определяет концентрация газа, растворённого в металле.

Для иллюстрации на рис. 8 приведены рассчитанные при помощи формулы (47b) графики давления для разных концентраций водорода и доли пор. Каждый график, если двигаться вниз по оси температур, имеет восходящий участок, заканчивающийся максимумом, и последующий нисходящий участок в области низких температур. Нисходящий участок обусловлен действием закона Сиверта (42), в соответствии с которым растворимость газа в металле при понижении температуры уменьшается, а выделение газа в поры усиливается, нисходящий же участок — действием закона идеального газа, согласно которому давление пропорционально температуре. Тенденции изменения давления, определяемые указанными законами, взаимно противоположны, поэтому всегда возникает довольно резкий максимум в районе 350...450 К. Температура, соответствующая этому максимуму, повышается с ростом концентрации водорода и

доли пористости (рис. 9, *a*), но остаётся в пределах того интервала, где возникают флокены. Сама величина максимального давления $P_{H_2}^{\max}$ при этом меняется в очень широких пределах (рис. 9, *б*).

Для предотвращения образования флокенов необходимо всеми способами снижать максимальное давление молекулярного водорода в микропорах. Однако параметры C_H^0 и f являются слабоуправляемыми в обычных металлургических технологиях, если только расплав стали не подвергают целенаправленному вакуумированию; такая операция резко снижает исходное содержание водорода в стали C_H^0 и, соответственно, опасность флокенообразования, но является

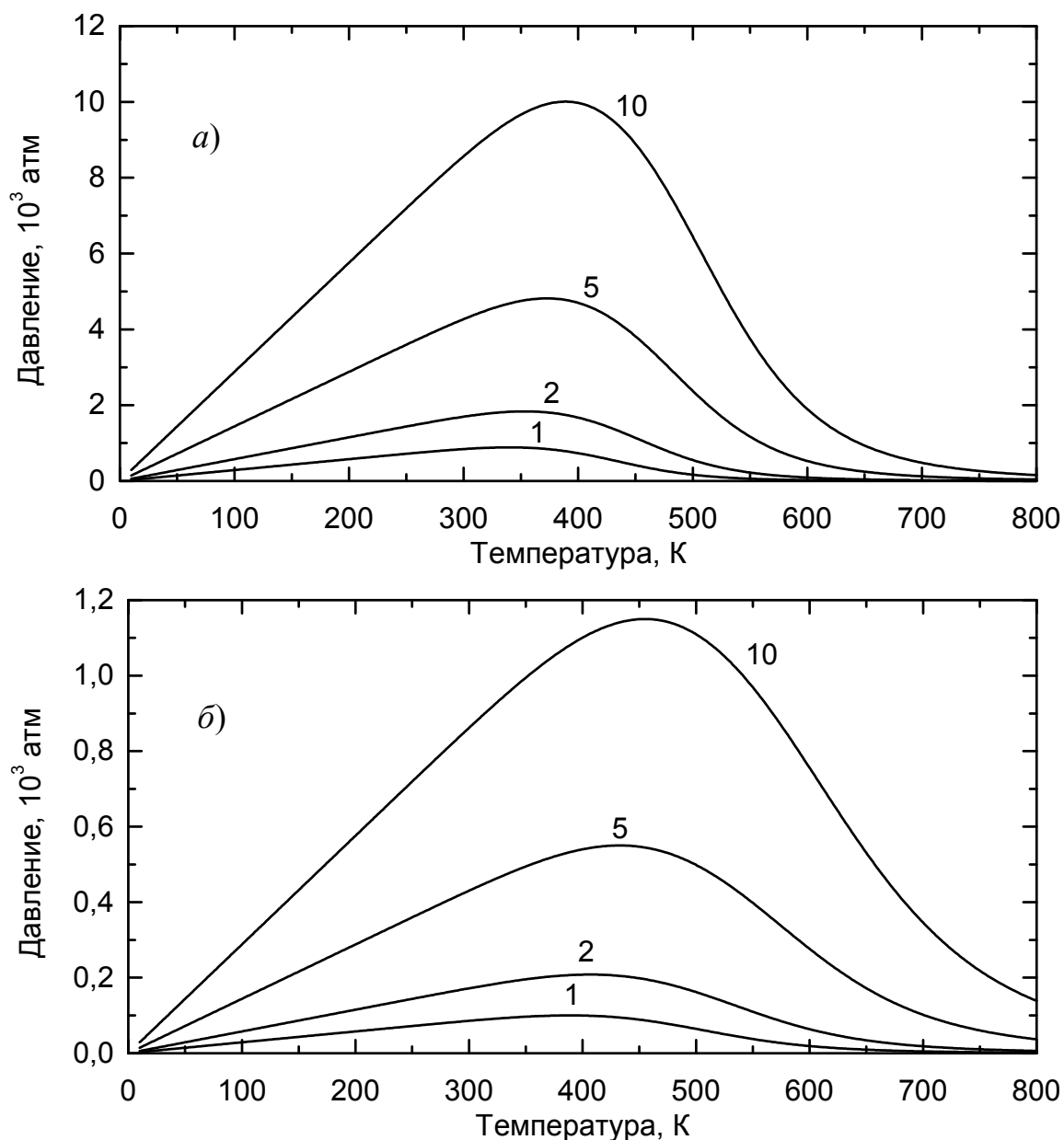


Рис. 8. Влияние температуры на давление водорода в порах при объёмной доле последних $f=0,0001$ (*a*) и $0,001$ (*б*). Цифры у кривых — содержание водорода в $\text{cm}^3/100 \text{ г}$

очень затратной. Ещё один фактор, влияющий на величину максимального давления — это растворимость водорода в стали. При увеличении растворимости давление в той области температур, где оно преимущественно определяется законом Сивертса, будет понижаться. В качестве примера на рис. 10 кривые изменения растворимости в чистом железе (аналогичные рис. 8, а) сопоставлены с кривыми для сплава железа с 0,5 мас. % палладия, для которого параметры уравнения растворимости (38) равны $\Lambda_0 = 10,47 (\text{см}^3/100 \text{ г}) \cdot \text{атм}^{-1/2}$ и $E = 15,31 \text{ кДж/моль}$ [137]. Видно, что повышение растворимости водорода привело к понижению максимального давления, которое теперь достигается при

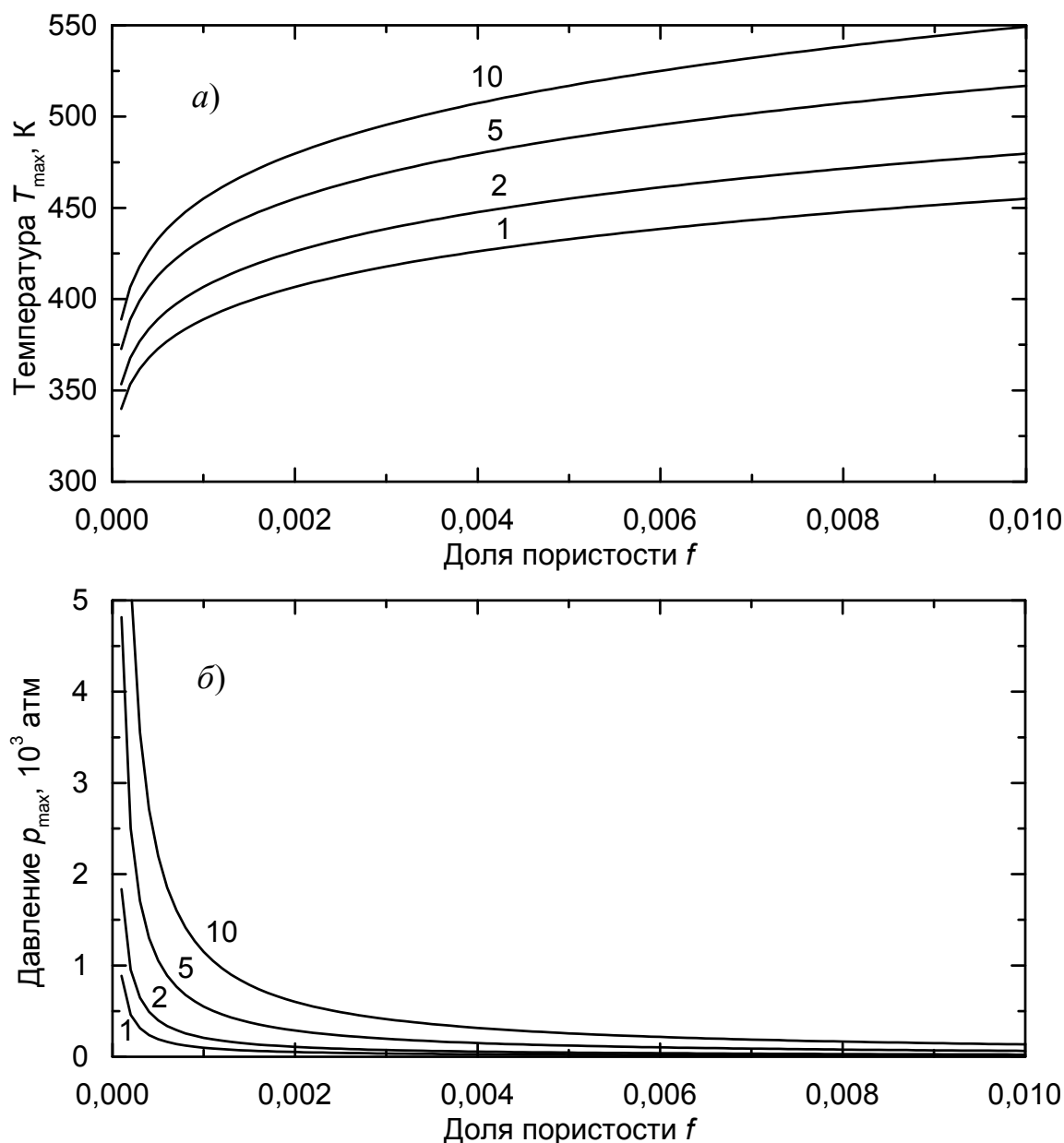


Рис. 9. Влияние объёмной доли пор на температуру, при которой давление водорода в порах максимально, и величину максимального давления.
Цифры у кривых — содержание водорода в $\text{см}^3/100 \text{ г}$

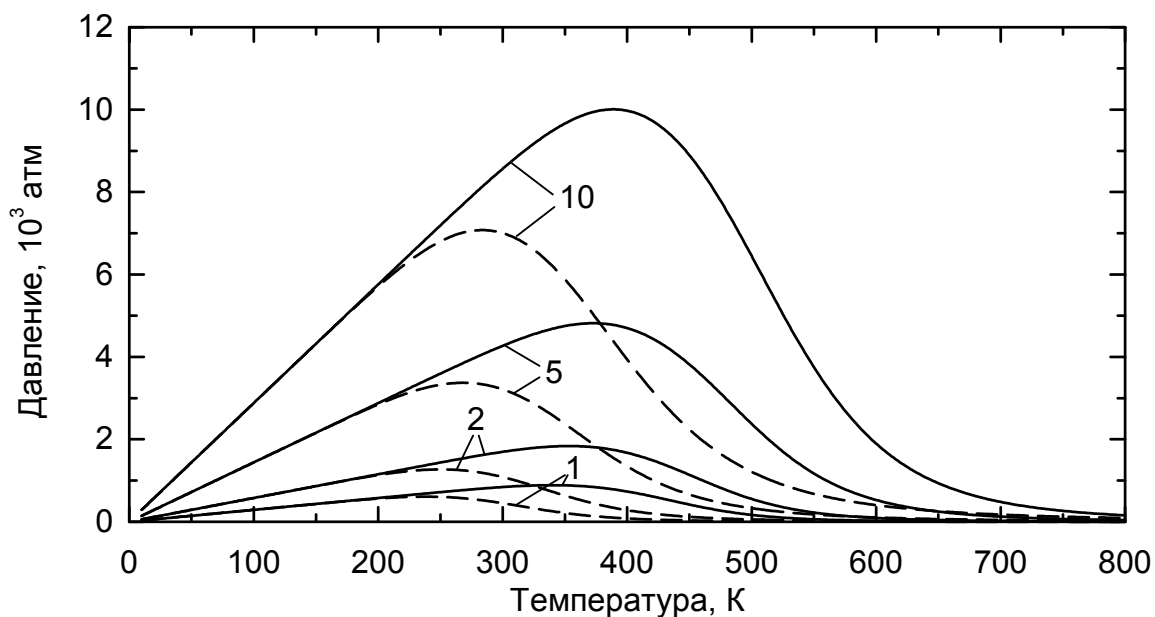


Рис. 10. Сравнение изменения давления водорода в порах при понижении температуры в чистом железе (сплошные линии) и в сплаве Fe–0,5 %Pd (пунктирные линии). Объёмная доля пор $f=0,0001$; цифры у кривых — содержание водорода в $\text{см}^3/100 \text{ г}$

более низкой температуре. Это объясняет известные результаты В.И. Архарова [138, 139], что небольшие добавки палладия резко уменьшают чувствительность стали к флокенам. Конечно, палладий слишком дорог для того, чтобы этим эффектом можно было пользоваться в промышленности, однако можно найти и другие элементы, обладающие схожим действием.

Отметим, что давления водорода, рассчитываемые по формулам (47), могут оказаться очень большими. При высоких давлениях уравнение состояния идеального газа становится неточным, поэтому, чтобы сохранить запись уравнения состояния, вместо истинного давления P_{H_2} вводят величину F_{H_2} , называемую фугитивностью или летучестью, которая, конечно, связана с истинным давлением. Эту связь можно представить уравнением

$$F_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} \exp\left(\frac{\alpha P_{\text{H}_2}}{RT}\right), \quad (50)$$

где $\alpha = 15,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ [140]. Фугитивность больше, чем истинное давление, поэтому замена в (47) P_{H_2} на F_{H_2} приведёт к некоторому снижению давления, которое, впрочем, останется высоким (максимальное давление на рис. 8, а снизится с $10,0 \cdot 10^3$ до $2,8 \cdot 10^3$ атм, а на рис. 8, б — с 1150 до 827 атм).

3.2. Происхождение водорода в стали

Флокены в сталях возникают при содержаниях водорода свыше $2...3 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. В то же время при выплавке стали в открытых печах содержание водорода после кристаллизации колеблется от 2 до $16 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Поэтому важно рассмотреть вопрос о том, откуда водород попадает в сталь, то есть какие факторы определяют величину C_H^0 .

1. Роль атмосферного водорода. Растворимость водорода, описываемая уравнением (36а), относится к давлению водорода 1 атм. Согласно этому уравнению, растворимость водорода в жидком железе при температуре плавления 1812 К равна $28,7 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Но при плавке стали в атмосфере воздуха давление водорода существенно меньше. Сухая земная атмосфера состоит по объёму из 78,08 %N₂; 20,95 %O₂; 0,93 %Ar; 0,03 %CO₂ и ничтожных количеств прочих газов; водорода в ней $5,0 \cdot 10^{-5} \%$. Согласно закону Сиверта (38), при парциальном давлении водорода $5,0 \cdot 10^{-7}$ атм его растворимость уменьшается в $(5,0 \cdot 10^{-7})^{-1/2} = 1,4 \cdot 10^3$ раз — до $0,020 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Поэтому сухой воздух не является основным источником растворённого водорода.

2. Пары воды. Вторая возможность заключается в том, что водород попадает в сталь в результате диссоциации паров воды по реакции



В связи с этим предположением вернёмся к проблеме образования флокенов и отметим один интересный факт, наблюдаемый на предприятиях. В летние месяцы брак по флокенам всегда выше, чем зимой. Такая картина повторяется из года в год, и поэтому не связана с изменениями в технологии производства. Это естественно связать с тем, что летом выше абсолютная влажность воздуха. Поэтому рассмотрим роль влаги, содержащейся в атмосфере и шихтовых материалах, в повышении концентрации водорода в стали.

Согласно закону действующих масс, запишем константу равновесия для реакции (51):

$$K_1 = \frac{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \quad (52)$$

которая, как известно, выражается через изменение свободной энергии системы в ходе реакции:

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{RT}\right), \quad (53)$$

где $\Delta G_1 = 492,2 - 0,108 \cdot T$, кДж/моль. Отсюда можно определить давление водорода в слое воздуха, контактирующем с расплавом:

$$P_{\text{H}_2} = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{O}_2}} K_1}, \quad (54)$$

и по закону Сиверта — концентрацию водорода в стали:

$$C_H = \Lambda \sqrt{P_{H_2}} = 5921 \cdot \exp\left(-\frac{18570}{T}\right) \cdot P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}. \quad (55)$$

Давление кислорода положим равным его парциальному давлению в атмосфере (0,2095 атм), давление паров воды — 0,0153 атм; такое давление соответствует температуре 17 °С и относительной влажности воздуха 75 %. Результаты расчёта растворимости представлены на рис. 11. По сравнению с вариантом растворения водорода из воздуха концентрация увеличилась, но всё равно остаётся существенно ниже реально наблюдающейся в стали.

3. Учёт взаимодействия кислорода воздуха с железом. Теперь обратим внимание на давление кислорода, которое было принято таким же, как в атмосфере. В действительности кислород в тонком нагретом слое около зеркала ванны должен взаимодействовать с железом и растворяться в нём. Учтём это взаимодействие кислорода с расплавом. Оно происходит по реакции



где O_2 — молекулярный, а $[O]$ — растворённый в железе атомарный кислород. Концентрацию растворённого кислорода (в массовых процентах) обозначим C_O ; жидкое железо Fe формально не участвует в реакции, то есть его содержание до и после растворения практически не меняется. Константа равновесия этой реакции

$$K_2 = \frac{C_O}{\sqrt{P_{O_2}}} = 1,451 \cdot \exp\left(\frac{14100}{T}\right). \quad (57)$$

Тогда давление газообразного кислорода в равновесии с раствором кислорода в железе

$$P_{O_2} = \frac{C_O^2}{K_2^2}. \quad (58)$$

Подставив это выражение в (54), найдём давление водорода

$$P_{H_2} = \sqrt{\frac{P_{H_2O}^2}{C_O^2} K_1 K_2^2}, \quad (59)$$

и далее с использованием соотношения (55) — растворимость водорода в стали

$$C_H = \Lambda \left(\frac{P_{H_2O}^2}{C_O^2} K_1 K_2^2 \right)^{1/4} = 7043 \cdot \exp\left(-\frac{11520}{T}\right) \cdot \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{C_O}}. \quad (60)$$

Если принять для концентрации кислорода в стали типичное значение 0,02 %, то получим растворимость C_H , представленную на рис. 12; она близка к реальным значениям, которые наблюдаются в промышленных сталях.

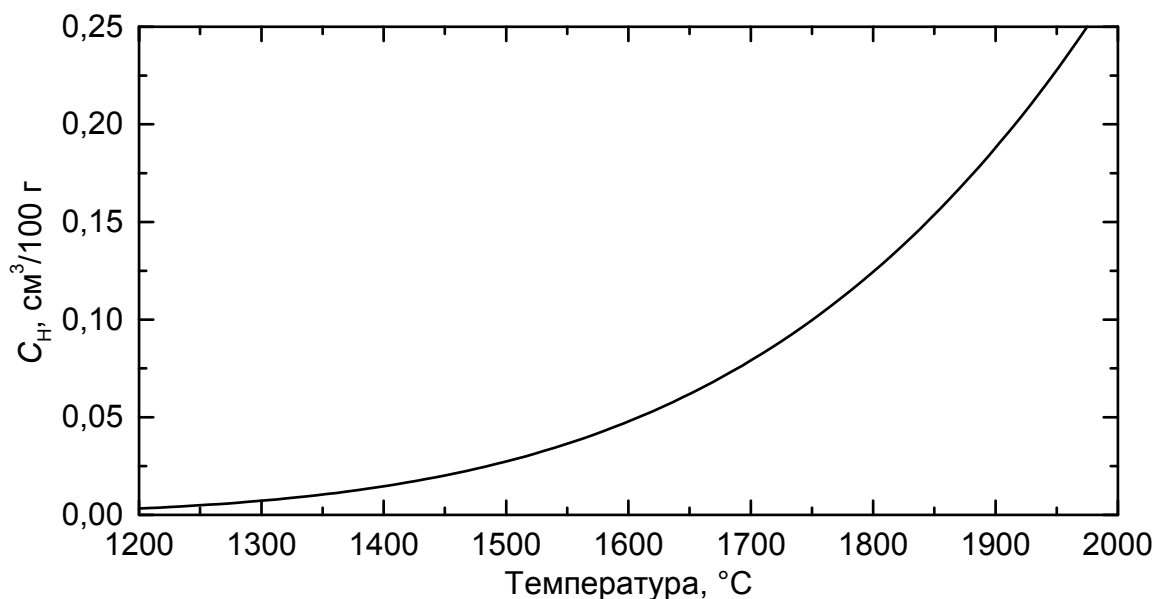


Рис. 11. Концентрация водорода, попадающего в сталь из влаги воздуха

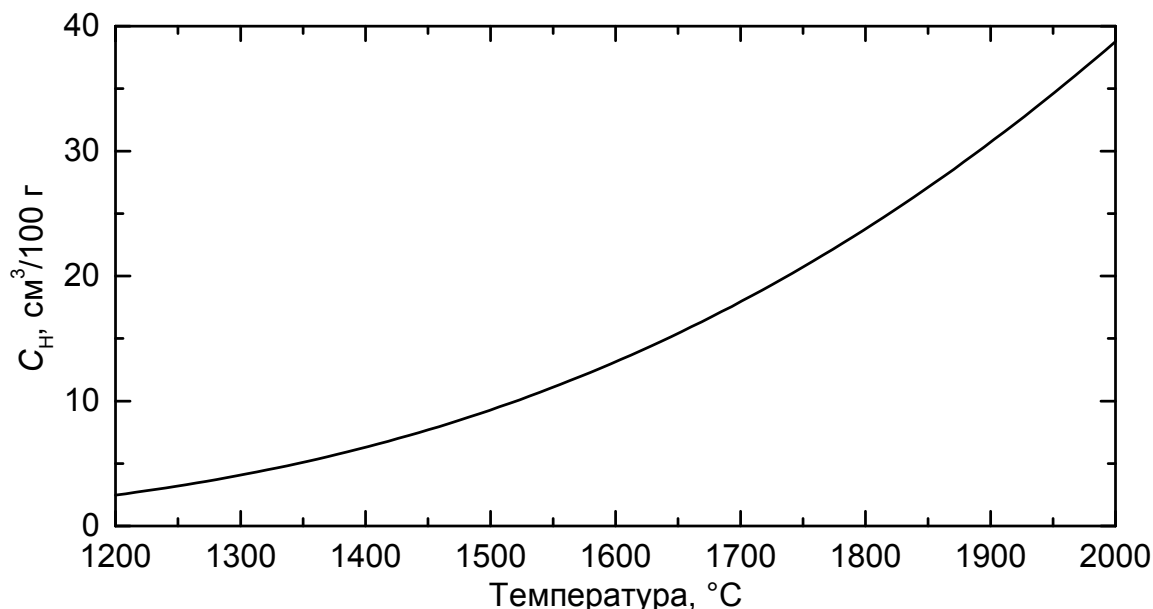


Рис. 12. Температурная зависимость растворимости водорода в железе при учёте поглощения последним кислорода

4. Влияние климатических условий. Уже отмечено, что летом брак по флокенам всегда выше, чем зимой. Рассмотрим поэтому изменение абсолютной влажности воздуха на протяжении года. В табл. 1 представлены данные челябинской метеостанции о давлении паров воды в атмосфере в разные месяцы года. Выше всего оно в мае, июне и июле. Именно в эти месяцы на ОАО «Мечел» наблюдается наибольший брак по флокенам. В той же табл. 1 представлено давление водорода P_{H_2} в слое воздуха, окружающего расплав, и растворимость водорода в стали. В декабре–январе она составляет менее 4, а в июне–июле — $10 \text{ cm}^3/100 \text{ г}$.

Таблица 1

Изменение давления паров воды P_{H_2O} , давления водорода в граничащем с расплавом слое воздуха P_{H_2} при 1812 К, растворимости водорода в жидкой стали C_H и брака по флокенам по месяцам года

| Месяц | P_{H_2O} , 10^{-3} атм | P_{H_2} , 10^{-3} атм | C_H , см ³ /100 г | Брак, % |
|----------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|---------|
| Январь | 1,9 | 17 | 3,7 | 12 |
| Февраль | 2,5 | 22 | 4,3 | 15 |
| Март | 3,9 | 35 | 5,4 | 20 |
| Апрель | 7,0 | 63 | 7,2 | 20 |
| Май | 10,8 | 97 | 9,0 | 26 |
| Июнь | 13,7 | 124 | 10,1 | 24 |
| Июль | 14,7 | 133 | 10,5 | 27 |
| Август | 11,3 | 102 | 9,2 | 19 |
| Сентябрь | 7,4 | 66 | 7,4 | 16 |
| Октябрь | 4,0 | 36 | 5,5 | 10 |
| Ноябрь | 2,8 | 26 | 4,6 | 10 |
| Декабрь | 1,8 | 16 | 3,6 | 12 |

Итак, насыщение расплава стали водородом объясняется взаимодействием паров воды со сталью, причём огромную роль в этом процессе играет кислород, активно поглощаемый ванной в ходе реакции окисления железа и легирующих элементов. Поглощение кислорода смещает равновесие реакции диссоциации паров воды (51) в область высоких давлений, что стимулирует растворение водорода и насыщение им расплава стали.

Отсюда вытекают обычно используемые металлургами мероприятия для снижения опасности образования флокенов: а) уменьшение влажности атмосферы цеха и влажности материалов, используемых при проведении плавки: ферросплавов, извести, керамики и т.д. и б) вакуумирование расплава. Если эти меры не дают эффекта, то после горячейковки слитков поковки охлаждают до 200 °С, затем вновь нагревают до 660...680 °С, выдерживают при этой температуре от 20 до 200 ч в зависимости от их диаметра. Во время выдержки водород диффундирует к поверхности поволоков и выделяется в атмосферу. Время выдержки должно быть достаточным для снижения концентрации водорода до безопасного уровня. Применяются и иные режимы противоблокенной обработки — как более простые, так и более сложные, в зависимости от состава стали, устойчивости переохлаждённого аустенита (выделение водорода должно производиться после завершения распада аустенита, так как в γ -фазе его растворимость намного выше — см. рис. 7) и т.д.

Дополнительные сведения о поведении водорода в стали, флокенах и противоблокенной обработке можно найти, например, в книгах [9, 11, 30, 32, 141–147].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гольдштейн, М.И. Специальные стали / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачёв, Ю.Г. Векслер. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
2. Гольдштейн, М.И. Специальные стали: 2-е изд. / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачёв, Ю.Г. Векслер. – М.: МИСиС, 1999. – 408 с.
3. Ляхович, Л.С. Специальные стали / Л.С. Ляхович. – Мн.: Вышэйшая школа, 1985. – 208 с.
4. Гуляев, А.П. Металловедение: 6-е изд. / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
5. Гудремон, Э. Специальные стали / Э. Гудремон / пер. с нем. – М.: Металлургиздат. – Т. 1, 1959; Т. 2, 1960. – 1640 с. (2-е изд.: М.: Металлургия, 1966. – 1274 с.)
6. Меськин, В.С. Основы легирования стали / В.С. Меськин. – М.: Металлургиздат, 1959. – 688 с. (2-е изд.: М.: Металлургия, 1964. – 684 с.)
7. Металловедение и термическая обработка стали и чугуна / под ред. Н.Т. Гудцова, М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. – М.: Металлургиздат, 1957. – 1204 с.
8. Металловедение и термическая обработка стали: 2-е изд. / под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. – М.: Металлургиздат. – Т. 1, 1961; Т. 2, 1962. – 1656 с.
9. Металловедение и термическая обработка стали: 3-е изд. / под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. – М.: Металлургия, 1983. – Т. 1, 352 с.; Т. 2, 368 с.; Т. 3, 216 с.
10. Металловедение и термическая обработка стали: 4-е изд. / под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. – М.: Металлургия. – Т. 1, 1991, 304 + 461 с.; Т. 2, 1995, 336 с.
11. Металловедение и термическая обработка стали и чугуна / под общ. ред. А.Г. Рахштадта, Л.М. Капуткиной, С.Д. Прокошкина, А.В. Супова. – М.: Интернет Инжиниринг. – Т. 1, 2004, 688 с.; Т. 2, 2005, 528 с.; Т. 3, 2007, 920 с.
12. Металловедение. Сталь: справ. изд. / пер. с нем. – М.: Металлургия, 1995. – Т. 1, 448 + 335 с.; Т. 2, 447 + 399 с.
13. Энциклопедический справочник термиста-технолога / С.Б. Масленков, А.И. Ляпунов, В.М. Зинченко, Б.К. Ушаков. – М.: Наука и технологии. – Т. 1, 2003, 392 с.; Т. 2, 2004, 608 с.; Т. 3, 2004, 704 с.
14. Пикеринг, Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей / Ф.Б. Пикеринг / пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 184 с.
15. Физическое металловедение: 1-е изд. / под ред. Р. Кана / пер. с англ. – М.: Мир. – Вып. 1, 1967, 336 с.; Вып. 2, 1968, 492 с.; Вып. 3, 1968, 484 с.
16. Физическое металловедение: 3-е изд. / под ред. Р.У. Кана и П. Хаазена / пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. – Т. 1, 640 с.; Т. 2, 624 с.; Т. 3, 663 с.
17. Гольдшмидт, Х.Дж. Сплавы внедрения / Х.Дж. Гольдшмидт. – М.: Мир, 1971. – Вып. I, 424 с.; Вып. II, 464 с.

18. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / У. Пирсон. – М.: Мир, 1977. – Ч. 1, 424 с.; Ч. 2, 472 с.
19. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Ч. I: Дефекты решётки / М.А. Штремель. – М.: МИСиС, 1999. – 384 с.
20. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Ч. II: Деформация / М.А. Штремель. – М.: МИСиС, 1997. – 527 с.
21. Романив, О.Н. Вязкость разрушения конструкционных сталей / О.Н. Романив. – М.: Metallurgy, 1979. – 176 с.
22. Гольдштейн, М.И. Metallofizika vysokoprotchnykh spлавов / М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронфин. – М.: Metallurgy, 1986. – 312 с.
23. Курдюмов, Г.В. Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. – М.: Наука, 1977. – 240 с.
24. Винокур, Б.Б. Структура конструкционной легированной стали / Б.Б. Винокур, В.Л. Пилюшенко, О.Г. Касаткин. – М.: Metallurgy, 1983. – 216 с.
25. Счастливцев, В.М. Структура термически обработанной стали / В.М. Счастливцев, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева. – М.: Metallurgy, 1994. – 288 с.
26. Блантер, М.Е. Теория термической обработки / М.Е. Блантер. – М.: Metallurgy, 1984. – 328 с.
27. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. – М.: Metallurgy, 1986. – 480 с.
28. Смирнов, М.А. Основы термической обработки стали / М.А. Смирнов, В.М. Счастливцев, Л.Г. Журавлёв. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – 496 с.
29. Гуляев, А.П. Термическая обработка стали / А.П. Гуляев. – М.: Mashgiz, 1960. – 496 с.
30. Термическая обработка в машиностроении: справочник / под ред. Ю.М. Лахтина и А.Г. Рахштадта. – М.: Mashinostroyeniye, 1980. – 783 с.
31. Тылкин, М.А. Справочник термиста ремонтной службы / М.А. Тылкин. – М.: Metallurgy, 1981. – 648 с.
32. Башнин, Ю.А. Технология термической обработки стали / Ю.А. Башнин, Б.К. Ушаков, А.Г. Секей. – М.: Metallurgy, 1986. – 424 с.
33. Steel Heat Treatment Handbook: Metallurgy and Technologies. Second edition / ed. by G.E. Totten. – Taylor and Francis, 2007. – 820 pp.
34. Малинкина, Е.И. Прокаливаемость стали / Е.И. Малинкина, В.Н. Ломакин // М.: Mashinostroyeniye, 1969. – 180 с.
35. Качанов, Н.Н. Прокаливаемость стали / Н.Н. Качанов. – М.: Metallurgy, 1978. – 192 с.
36. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко / пер. с англ. – М.: Metallurgizdat, 1962. – Т. 1, 2. – 1488 с.
37. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол. – М.: Fizmatlit. – Т. 1 (А, Б), 1959, 756 с.; т. 2 (В–Ж), 1962, 984 с.
38. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол, И.К. Каган. – М.: Наука. – Т. 3 (З–И), 1976, 816 с.; т. 4 (К), 1979, 576 с.

39. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение. – Т. 1 (As–Se), 1996, 992 с.; Т. 2 (Cf–No), 1997, 1024 с.; Т. 3, ч. 1 (In–Pd), 1999, 872 с.; Т. 3, ч. 2 (Pm–Zn), 2000, 448 с.
40. Кубашевски, О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа / О. Кубашевски / пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.
41. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / под ред. О.А. Банных и М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
42. Барабаш, О.М. Кристаллическая структура металлов и сплавов / О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. – Киев: Наукова думка, 1986. – 600 с.
43. Попов, А.А. Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлаждённого аустенита: 2-е изд. / А.А. Попов, Л.Е. Попова. – М.: Металлургия, 1965. – 496 с.
44. Попова, Л.Е. Диаграммы превращения аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана: 3-е изд. / Л.Е. Попова, А.А. Попов. – М.: Металлургия, 1991. – 504 с.
45. Скороходов, В.Н. Строительная сталь / В.Н. Скороходов, П.Д. Одесский, А.В. Рудченко. – М.: Металлургиздат, 2002. – 624 с.
46. Голованенко, С.А. Двухфазные низколегированные стали / С.А. Голованенко, Н.М. Фонштейн. – М.: Металлургия, 1986. – 207 с.
47. Перкас, М.Д. Высокопрочные мартенситно-стареющие стали / М.Д. Перкас, В.М. Кардонский. – М.: Металлургия, 1970. – 224 с.
48. Спектор, А.Г. Структура и свойства подшипниковых сталей / А.Г. Спектор, Б.М. Зельбет, С.А. Киселева. – М.: Металлургия, 1980. – 264 с.
49. Рахштадт, А.Г. Пружинные стали и сплавы: 3-е изд. / А.Г. Рахштадт. – М.: Металлургия, 1982. – 400 с.
50. Грачёв, С.В. Теплостойкие и коррозионностойкие пружинные стали / С.В. Грачёв, В.Р. Бараз. – М.: Металлургия, 1989. – 144 с.
51. Раузин, Я.Р. Термическая обработка хромистой стали: 4-е изд. / Я.Р. Раузин. – М.: Металлургия, 1978. – 277 с.
52. Акшенцева, А.П. Металлография коррозионностойких сталей и сплавов / А.П. Акшенцева. – М.: Металлургия, 1991. – 288 с.
53. Химушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали: 2-е изд. / Ф.Ф. Химушин. – М.: Металлургия, 1967. – 800 с.
54. Геллер, Ю.А. Инструментальные стали: 5-е изд. / Ю.А. Геллер. – М.: Металлургия, 1983. – 528 с.
55. Артингер, И. Инструментальные стали и их термическая обработка / И. Артингер / пер. с венг. – М.: Металлургия, 1982. – 312 с.
56. Позняк, Л.А. Штамповые стали / Л.А. Позняк, Ю.М. Скрынченко, С.И. Тишаев. – М.: Металлургия, 1980. – 244 с.
57. Журавлев, В.Н. Машиностроительные стали: справочник: 3-е изд. / В.Н. Журавлев, О.И. Николаева. – М.: Машиностроение, 1981. – 391 с.
58. Журавлев, В.Н. Машиностроительные стали: справочник: 4-е изд. / В.Н. Журавлев, О.И. Николаева. – М.: Машиностроение, 1992. – 480 с.

59. Марочник сталей и сплавов / под ред. В.Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.
60. Стали и сплавы: Марочник / В.Г. Сорокин и др. / науч. ред. В.Г. Сорокин, М.А. Гервасьев. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 608 с.
61. Марочник сталей и сплавов / М.М. Колосков и др. / Под общ. ред. А.С. Зубченко. – М.: Машиностроение, 2001. – 672 с.
62. Конструкционные материалы: Справочник / Б.Н. Арзамасов и др. / Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1990. – 688 с.
63. Материалы в машиностроении. – М.: Машиностроение. – Т. 1 (Цветные металлы и сплавы, под ред. Л.П. Лужникова), 1967, 304 с.; Т. 2 (Конструкционная сталь, под ред. Е.П. Могилевского), 1967, 496 с.; Т. 3 (Специальные стали и сплавы, под ред. Ф.Ф. Химушина), 1968, 448 с.; Т. 4 (Чугун, под ред. А.А. Жукова и А.Д. Шермана), 1969, 248 с.; Т. 5 (Неметаллические материалы, под ред. В.А. Попова, С.И. Сильвестровича и И.Ю. Шейдемана), 1969, 544 с.
64. Приданцев, М.В. Конструкционные стали: справочник / М.В. Приданцев, Л.Н. Давыдова, И.А. Тамарина. – М.: Металлургия, 1980. – 288 с.
65. Ульянов, Е.А. Коррозионностойкие стали и сплавы: справочник: 2-е изд. / Е.А. Ульянов. – М.: Металлургия, 1991. – 256 с. (1-е изд.: М.: Металлургия, 1980. – 208 с.)
66. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: справочник: 4-е изд. / Д.Г. Туфанов. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.
67. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: справ. изд. / А.П. Шлямнев и др. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 232 с.
68. Гуляев, А.П. Инструментальные стали: справочник: 2-е изд. / А.П. Гуляев, К.А. Малинина, С.М. Саверина. – М.: Машиностроение, 1975. – 272 с.
69. Инструментальные стали: справочник / Л.А. Позняк и др. – М.: Металлургия, 1977. – 168 с.
70. Масленков, С.Б. Жаропрочные стали и сплавы: справочник / С.Б. Масленков. – М.: Металлургия, 1983. – 191 с.
71. Масленков, С.Б. Стали и сплавы для высоких температур: справочник / С.Б. Масленков, Е.А. Масленкова. – М.: Металлургия, 1991. – Кн. 1, 2. – 832 с.
72. Бейн, Э. Влияние легирующих элементов на свойства стали / Э. Бейн. – М.: Металлургиздат, 1945. – 332 с. (Bain, E.C. Functions of the Alloying Elements in Steel / E.C. Bain. – Cleveland: ASM, 1939. – 312 pp.)
73. Зюзин, В.И. Влияние легирующих элементов на положение мартенситной точки, количество остаточного аустенита и стойкость его при отпуске / В.И. Зюзин, В.Д. Садовский, С.И. Баранчук // Труды Уральского филиала АН СССР. Вып. 10. Исследования по проблеме «Аустенит и его превращения». II. Работы лаборатории металловедения УФАИ. – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1941. – С. 119–124.
74. Зюзин, В.И. Влияние легирующих элементов на положение мартенситной точки, количество остаточного аустенита и стойкость его при отпуске / В.И. Зюзин, В.Д. Садовский, С.И. Баранчук // Металлург. – 1939. – № 10–11. – С. 75–80.

75. Склюев, П.В. Формулы для расчёта температур превращения аустенита / П.В. Склюев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1967. – № 3. – С. 80.
76. Günther, E. Die rechnerische Ermittlung der Umwandlungspunkte A_{c1} und A_{c3} / E. Günther, G. Radomski, B. Oheim // *Neue Hütte*. – 1970. – Jg. 15. – H. 1. – S. 18–21.
77. Andrews, K.W. Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures / K.W. Andrews // *Journal of the Iron and Steel Institute*. – 1965. – V. 203. – Pt. 7. – Pp. 721–727.
78. Grange, R.A. Estimating Critical Ranges in Heat Treatment of Steels / R.A. Grange // *Metal Progress*. – 1961. – V. 79. – No. 4. – Pp. 73–75.
79. Кунитакэ, Т. Влияние различных легирующих элементов на Si–Cr–Mo–V стали / Т. Кунитакэ, Т. Като // *Тэцу то хаганэ*. – 1964. – Т. 50. – № 4. – С. 666–668.
80. Кунитакэ, Т. Предсказание точек превращений A_{c1} , A_{c3} и M_s в стали при помощи эмпирических формул / Т. Кунитакэ // *Нэцу сёри*. – 2001. – Т. 41. – № 3. – С. 164–169.
81. Eldis, G.T. A Critical Review of Data Sources for Isothermal Transformation and Continuous Cooling Transformation Diagrams / G.T. Eldis // *Hardenability Concepts with Applications to Steel* / ed. by D.V. Doane, J.S. Kirkaldy. – Met. Soc. AIME, 1978. – Pp. 126–148.
82. Kulmburg, A. Contribution to the Calculation of the Transformation Behaviour of Steel / A. Kulmburg // *Computational Materials Technology. Proceedings of an International Conference. Linköping, 4–5 June, 1980*. – Oxford *et al.*, 1981. – Pp. 61–67.
83. Касаткин, О.Г. Расчётные модели для определения критических точек стали / О.Г. Касаткин, Б.Б. Винокур, В.Л. Пилюшенко // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1984. – № 1. – С. 20–22.
84. Попов, А.А. Структурные превращения и механические свойства хромоникельмолибденовых сталей / А.А. Попов, Н.П. Нагорнов // *Проблемы конструкционной стали*. – М.; Л.: Машгиз, 1949. – С. 187–203.
85. Steven, W. The Temperature of Formation of Martensite and Bainite in Low-Alloy Steels: Some Effects of Chemical Composition / W. Steven, A.G. Haynes // *Journal of the Iron and Steel Institute*. – 1956. – V. 183. – Pt. 4. – Pp. 349–359.
86. Carapella, L.A. Computing A'' or M_s (Transformation Temperature on Quenching) from Analysis / L.A. Carapella // *Metal Progress*. – 1944. – V. 46. – No. 1. – P. 108.
87. Payson, P. Martensite Reactions in Alloy Steels / P. Payson, C.H. Savage // *Transactions ASM*. – 1944. – V. 33. – Pp. 261–275.
88. Rowland, E.S. The Application of M_s Points to Case Depth Measurement. / E.S. Rowland, S.R. Lyle // *Transactions ASM*. – 1946. – V. 37. – Pp. 27–46.
89. Grange, R.A. The Temperature Range of Martensite Formation / R.A. Grange, H.M. Stewart // *Transactions AIME*. – 1946. – V. 167. – Pp. 467–490.
90. Nehrenberg, A.E. / A.E. Nehrenberg // *Transactions AIME*. – 1946. – V. 167. – Pp. 494–498.

91. Артингер, И. Инструментальные стали и их термическая обработка: Справочник / И. Артингер / пер. с венг. – М.: Металлургия, 1982. – 312 с.
92. Стеблов, А.Б. Статистическая оценка влияния химического состава на начало мартенситного превращения в инструментальных сталях / А.Б. Стеблов, Е.И. Понкратин, Д.В. Ленартович // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – № 8. – С. 47–48.
93. Кунитакэ, Т. Оценка температур бейнитного превращения в сталях при помощи эмпирических формул / Т. Кунитакэ, Я. Окада // Тэцу то хаганэ. – 1998. – Т. 84. – № 2. – С. 137–141.
94. Umemoto, M. The Morphology of Martensite in Fe–C, Fe–Ni–C and Fe–Cr–C Alloys / M. Umemoto, E. Yoshitake, I. Tamura // Journal of Materials Science. – 1983. – V. 18. – No. 10. – Pp. 2893–2904.
95. Георгиева, И.Я. О взаимосвязи между кинетикой и структурой при мартенситных превращениях / И.Я. Георгиева, О.П. Максимова // Физика металлов и металловедение. – 1971. – Т. 32. – Вып. 2. – С. 364–376.
96. Rassmann, G. Bedeutung der Morphologie des Martensits für die Festigkeits-eigenschaften von Stählen / G. Rassmann, P. Müller // Neue Hütte. – 1972. – Jg. 17. – H. 2. – S. 91–97.
97. Изотов, В.И. Формирование и пластическая деформация альфа-мартенсита в сплавах железа: автореф. дисс. на соискание уч. степени доктора физ.-мат. наук / В.И. Изотов. – М.: МИСиС, 1987. – 38 с.
98. Изотов, В.И. Морфология и кристаллогеометрия реечного (массивного) мартенсита / В.И. Изотов. // Физика металлов и металловедение. – 1972. – Т. 34. – Вып. 1. – С. 123–132.
99. Андреев, Ю.Г. Упаковка кристаллов мартенсита в псевдомонокристалле / Ю.Г. Андреев, Л.Н. Девченко, Е.В. Шелехов, М.А. Штремель // Доклады АН СССР. – 1977. – Т. 237. – № 3. – С. 574–576.
100. Маки, Т. Морфология и субструктура реечного мартенсита / Т. Маки, И. Тамура // Тэцу то хаганэ. – 1981. – Т. 67. – № 7. – С. 852–866.
101. Изотов, В.И. Структура закалённой конструкционной стали. Состояние перегрева / В.И. Изотов. // Физика металлов и металловедение. – 1975. – Т. 39. – Вып. 4. – С. 801–814.
102. Thomas, G. Morphology, Crystallography and Formation of Dislocated (Lath) Martensites in Steels / G. Thomas, B.V.N. Rao // Мартенситные превращения. Доклады Международной конференции ICOMAT-77. – Киев: Наукова думка, 1978. – С. 57–64.
103. Моисеев, А.Н. Фотоэмиссионное изучение формирования пакетного мартенсита в сплаве Fe–15%Ni / А.Н. Моисеев, Л.И. Изюмова, М.П. Усиков, Э.И. Эстрин // Металлофизика. – 1983. – Т. 5. – № 2. – С. 52–56.
104. Maki, T. The Morphology of Microstructure Composed of Lath Martensite in Steels / T. Maki, K. Tsuzaki, I. Tamura // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. – 1980. – V. 20. – No. 4. – Pp. 207–214.
105. Carlson, M.F. The Effect of Austenitizing Temperature upon the Microstructure and Mechanical Properties of Experimental Fe/Cr/C Steels / M.F. Carlson,

B.V.Narasimha Rao, G.Thomas // Metallurgical Transactions. – 1979. – V. 10A. – No. 9. – Pp. 1273–1284.

106. Родионов, Д.П. Стальные монокристаллы / Д.П. Родионов, В.М. Счастливцев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1996. – 276 с.

107. Thomas, G. Retained Austenite and Tempered Martensite Embrittlement / G.Thomas // Metallurgical Transactions, v. 9A, No. 3, pp. 439–450.

108. Этерашвили, Т.В. Строение пакетного мартенсита и локализация остаточного аустенита в конструкционной стали / Т.В. Этерашвили, Л.М. Утевский, М.Н. Спасский // Физика металлов и металловедение. – 1979. – Т. 48. – Вып. 4. – С. 807–815.

109. Мирзаев, Д.А. Гамма→альфа превращение в низкоуглеродистых сплавах Fe–Cr / Д.А. Мирзаев, С.Е. Карзунов, В.М. Счастливцев, И.Л. Яковлева, Е.В. Харитоновна // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 61. – Вып. 2. – С. 331–338.

110. Marder, A.R. The Formation of Low-Carbon Martensite in Fe–C Alloys / A.R. Marder, G. Krauss // Transactions ASM. – 1969. – V. 62. – No. 4. – Pp. 957–964.

111. Kelly, P.M. The Morphology of Martensite / P.M. Kelly, J. Nutting // Journal of the Iron and Steel Institute. – 1961. – V. 197. – Pt. 3. – Pp. 199–211.

112. Marder, J.M. The Morphology of Iron-Nickel Massive Martensite / J.M. Marder, A.R. Marder // Transactions ASM. – 1969. – V. 62. – No. 1. – Pp. 1–10.

113. Kelly, P.M. The Orientation Relationship Between Lath Martensite and Austenite in Low Carbon, Low Alloy Steels / P.M. Kelly, A. Jostons, R.G. Blake // Acta Metallurgica et Materialia. – 1990. – V. 38. – No. 6. – Pp. 1075–1081.

114. Счастливцев, В.М. Структурные особенности мартенсита в конструкционных сталях / В.М. Счастливцев // Физика металлов и металловедение. – 1972. – Т. 33. – Вып. 2. – С. 326–334.

115. Счастливцев, В.М. Структура пакета мартенсита в конструкционных сталях / В.М. Счастливцев // Физика металлов и металловедение. – 1988. – Т. 66. – Вып. 4. – С. 759–769.

116. Штремель, М.А. Строение и прочность пакетного мартенсита / М.А. Штремель, Ю.Г. Андреев, Д.А. Козлов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1999. – № 4. – С. 10–15.

117. Apple, C.A. Packet Microstructure in Fe–0.2 pct C Martensite / C.A. Apple, R.N. Caron, G. Krauss // Metallurgical Transactions. – 1974. – V. 5. – Pp. 593–599.

118. Андреев, Ю.Г. Границы и субграницы в пакетном мартенсита. I. Границы между кристаллами в пакете / Ю.Г. Андреев, Е.И. Заркова, М.А. Штремель // Физика металлов и металловедение. – 1990. – Т. 69. – Вып. 3. – С. 161–167.

119. Das, S.K. On the Morphology and Substructure of Martensite / S.K. Das, G. Thomas // Metallurgical Transactions. – 1970. – V. 1. – No. 1. – Pp. 325–327.

120. Этерашвили, Т.В. Строение мартенситного пакета и внутренние напряжения / Т.В. Этерашвили, Н.И. Хасия // Физика металлов и металловедение. – 1989. – Т. 67. – Вып. 2. – С. 328–333.

121. Карабасова, Л.В. Иерархия структуры малоуглеродистого мартенсита / Л.В. Карабасова, М.Н. Спасский, М.А. Штремель // Физика металлов и металловедение. – 1974. – Т. 37. – Вып. 6. – С. 1238–1248.
122. Bryans, R.G. The Morphology and Crystallography of Massive Martensite in Iron-Nickel Alloys / R.G. Bryans, T. Bell, V.M. Thomas // The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids: Proceedings of an International Symposium. – London: The Institute of Metals, 1969. – Pp. 181–188.
123. Хлебникова, Ю.В. Кристаллогеометрические особенности мартенсита в низкоуглеродистых сплавах железо–никель / Ю.В. Хлебникова, И.Л. Яковлева, И.Л. Солодова, К.Ю. Окишев, Д.А. Мирзаев // Материаловедение. – 2003. – № 5. – С. 41–44.
124. Maki, T. Formation Process and Construction of Lath Martensite Structure in Fe–C and Fe–Ni Alloys / T. Maki, K. Tsuzaki, I. Tamura // Proc. ICOMAT'79. – Cambridge, Mass., USA, 1979. – Pp. 22–27.
125. Умэмото, М. Морфологии мартенсита в железных сплавах / М. Умэмото, И. Тамура // Суйёкайси. – 1980. – Т. 19. – № 4. – С. 281–292.
126. Tamura, I. Construction of Lath Martensite Structure in Ferrous Alloys / I. Tamura, T. Maki, K. Tsuzaki // Mechanical Behaviour of Metals and Alloys Associated with Displacive Phase Transformations: Proc. Joint U.S./Japan Seminar. – Rensselaer Polytechnic Institute, 1979. – Pp. 169–174.
127. Zenker, R. Lattenmartensit in Eisen-Chrom-Kohlenstoff-Legierungen / R. Zenker // Neue Hütte. – Jg. 19. – H. 5. – S. 290–294.
128. van den Sanden, J. Martensite Morphology of Low Alloy Commercial Steels / J. van den Sanden // Practical Metallography. – 1980. – V. 17. – Pp. 238–248.
129. Morito, S. The Morphology and Crystallography of Lath Martensite in Fe–C Alloys / S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi, T. Maki // Acta Materialia. – 2003. – V. 51. – No. 6. – Pp. 1789–1799.
130. Morito, S. Microstructure of Ausformed Lath Martensite in 18 %Ni Maraging Steel / S. Morito, I. Kishida, T. Maki // Journal de Physique IV. – 2003. – V. 112. – Pt. I. – Pp. 453–456.
131. Kitahara, H. Crystallographic Features of Lath Martensite in Low-Carbon Steel / H. Kitahara, R. Ueki, N. Tsuji, Y. Minamino // Acta Materialia. – 2006. – V. 54. – No. 5. – Pp. 1279–1288.
132. Дубров, В.А. Высокотемпературное металлографическое исследование кинетики γ - α превращения в железоникелевых сплавах / В.А. Дубров // Физика металлов и материаловедение. – 1966. – Т. 21. – Вып. 4. – С. 551–554.
133. Krauss, G. The Morphology of Martensite in Iron Alloys / G. Krauss, A.R. Marder // Metallurgical Transactions. – 1971. – V. 2. – No. 9. – Pp. 2343–2357.
134. Swarr, T. The Effect of Structure on the Deformation of As-Quenched and Tempered Martensite in an Fe–0.2 Pct C Alloy / T. Swarr, G. Krauss // Metallurgical Transactions. – 1976. – V. 7A. – No. 1. – Pp. 41–48.

135. Мирзаев, Д.А. Термодинамический аспект выделения растворённого водорода в микропорах металла / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – № 7. – Вып. 7. – С. 117–123.
136. Мирзаев, Д.А. Термодинамические аспекты влияния малых добавок палладия на растворимость водорода и флокенообразование в сталях / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, И.В. Кашуков, К.Ю. Окишев // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 108. – № 5. – С. 525–533.
137. Еремина, М.И. Определение содержаний, растворимости и коэффициентов диффузии водорода в металлах методом несущего газа / М.И. Еремина, И.А. Новохатский, Т.Т. Мороз // Методы определения газов в металлах и сплавах: Материалы семинара. – М.: Московский дом научно-технической пропаганды им. Ф.Э. Дзержинского, 1971. – С. 58–64.
138. Архаров, В.И. О возможности снижения склонности стали к флокенообразованию посредством малых добавок палладия / В.И. Архаров, А.А. Кралина, Л.И. Кватер, П.В. Склюев // Известия АН СССР. Металлы. – 1967. – № 1. – С. 105–111.
139. Архаров, В.И. О влиянии палладия на флокеночувствительность конструкционной стали / В.И. Архаров, Т.Т. Мороз, И.А. Новохатский, С.И. Хохлова, М.И. Еремина // Физико-химическая механика материалов. – 1976. – Т. 12. – № 1. – С. 47–51.
140. Даркен, Л.С. Физическая химия металлов / Л.С. Даркен, Р.В. Гурри / пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1960. – 582 с.
141. Склюев, П.В. Водород и флокены в крупных поковках / П.В. Склюев. – М.: Машгиз, 1963. – 188 с.
142. Термическая обработка крупных поковок / Ю.А. Башнин, И.В. Паисов, В.Н. Цурков, В.М. Коровина. – М.: Металлургия, 1973. – 176 с.
143. Морозов, А.Н. Водород и азот в стали: 2-е изд. / А.Н. Морозов. – М.: Металлургия, 1968. – 284 с.
144. Гельд, П.В. Водород в металлах и сплавах / П.В. Гельд, Р.А. Рябов. – М.: Металлургия, 1974. – 272 с.
145. Гельд, П.В. Водород и несовершенства структуры металла / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. – М.: Металлургия, 1979. – 224 с.
146. Шаповалов, В.И. Флокены и контроль водорода в стали / В.И. Шаповалов, В.В. Трофименко. – М.: Металлургия, 1987. – 161 с.
147. Касаткин, Г.Н. Водород в конструкционных сталях / Г.Н. Касаткин. – М.: Интермет инжиниринг, 2003. – 336 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение | 3 |
| 1. Температуры фазовых превращений в легированных сталях | 4 |
| 2. Структура пакетного мартенсита в сплавах железа | 8 |
| 3. Водород и флокены в сталях | |
| 3.1. Теория образования флокенов | 15 |
| 3.2. Происхождение водорода в сталях | 23 |
| Библиографический список..... | 27 |

Техн. редактор *А.В. Миних*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 24.12.2013. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 2,09. Тираж 30 экз. Заказ 704/543.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.