

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи



Созыкина Анна Сергеевна

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

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

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических  
наук, доцент  
Окишев Константин Юрьевич

Челябинск

2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ.....	12
1.2 ОСОБЕННОСТИ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ.....	14
1.3 ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ БЕЛЫХ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ.....	21
1.4 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	24
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ТВЁРДОСТИ ЗАКАЛЁННЫХ ЖЕЛЕЗО–ХРОМ–УГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ.....	27
2.1 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe–Cr–C	28
2.2 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА МАРТЕНСИТНОЙ ТОЧКИ И КОЛИЧЕСТВА ОСТАТОЧНОГО АУСТЕНИТА.....	36
2.3 АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО ТВЕРДОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ И МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ОБЩЕЙ ТВЕРДОСТИ СПЛАВОВ.....	41
2.4 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ.....	49
ГЛАВА 3. СРАВНЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ МОДЕЛИ.....	50
3.1 СОБСТВЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ХРОМИСТЫМИ СПЛАВАМИ	50
3.1.1 Материалы и методика эксперимента.....	50
3.1.2 Микроструктура сплавов.....	52
3.1.3 Содержание марганца в карбидной фазе.....	62
3.1.4 Твёрдость сплавов и количество остаточного аустенита.....	66
3.2 СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ С СОБСТВЕННЫМИ И ЛИТЕРАТУРНЫМИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ.....	67
3.3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМОВАНАДИЕВЫХ ЧУГУНОВ И СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ С МОДЕЛЬНЫМИ РАСЧЕТАМИ.....	83
3.4 МЕТОДЫ ПОДБОРА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАДАННОЙ ТВЕРДОСТИ НА ОСНОВАНИИ РАЗРАБОТАННОЙ МОДЕЛИ.....	86
3.5 ПОДБОР СПЛАВА ДЛЯ ПЕСКОВЫХ НАСОСОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ.....	91
3.6 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ.....	96
ГЛАВА 4. ВОЗМОЖНОСТИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО УТОЧНЕНИЯ РАСЧЁТНОЙ МОДЕЛИ.....	97

4.1 КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ КАРБИДОВ ПРИ НАГРЕВЕ СПЛАВОВ	97
4.1.1 Модель кинетики растворения карбидов $(Cr,Fe)_7C_3$ в аустените.....	97
4.1.2 Анализ эффектов при термической обработке износостойкого чугуна, вызванных различной исходной структурой.....	114
4.2 БЛИЖНЕЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ АТОМОВ В АУСТЕНИТЕ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ.....	116
4.3 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ .....	133
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ .....	134
ЛИТЕРАТУРА .....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	153

## ВВЕДЕНИЕ

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

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

Поэтому, как и во многих других областях металловедения, остро стоит проблема разработки методов прогнозирования структуры и свойств высокохромистых сталей и чугунов, позволяющих сократить затраты на экспериментальные исследования. С другой стороны, современный уровень развития термодинамики сплавов и кинетической теории фазовых превращений в сочетании с увеличив-

шимися возможностями компьютерной техники даёт вполне реальные возможности решения этой проблемы.

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

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

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

1. Разработать базовую методику расчёта фазового состава и твёрдости сплавов системы Fe–Cr–C после закалки от различных температур с использованием термодинамического моделирования.
2. Провести проверку разработанной методики путём сравнения с экспериментальными данными и расчётов составов сплавов с заданными требованиями к структуре и твёрдости.
3. Провести уточнение методики за счёт учёта длительности выдержки сплавов при аустенитизации с использованием методов кинетической теории фазовых превращений.
4. Оценить возможности уточнения методов расчёта с учётом эффектов ближнего упорядочения атомов в аустените и его влияния на мартенситное превращение при закалке сплавов.

**Научная новизна.**

1. В работе на основе классических подходов термодинамики и кинетической теории фазовых превращений разработана теоретически обоснованная методика расчёта фазового состава и твёрдости сплавов системы железо–хром–углерод в закалённом состоянии, способная предсказывать соотношение структурных составляющих (мартенсита, остаточного аустенита и карбидов) в зависимости от химического состава сплава, температуры и длительности нагрева под закалку. Выведены зависимости кинетических параметров растворения карбидной фазы  $(Cr, Fe)_7C_3$  в аустените во время выдержки перед закалкой от состава сплава и температуры.

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

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

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

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Разработанная методика может быть использована для расчётного прогнозирования химических составов высокохромистых сплавов с заданными требованиями к структурному составу и твёрдости с целью значительно сократить затраты на экспериментальные исследования, а также для выбора оптимальных температур и выдержек при аустенитизации сплавов. В частности, с её помощью для ЗАО «Метаб» (г. Челябинск) были даны рекомендации по выплавке экономнолегированных высокохромистых чугунов, о чём свидетельствует акт внедрения (Приложение А). Результаты работы могут быть использованы для дальнейшего совершенствования методов математического моделирования фазовых превращений в сплавах. Результаты работы внедрены в учебный процесс подготовки бакалавров и магистров

по направлениям 22.03.02, 22.04.02 «Металлургия» и 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» в виде элементов учебных курсов.

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

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Теоретически обоснованная методика расчёта фазового состава и твёрдости сплавов системы Fe–Cr–C после закалки в зависимости от химического состава, температуры и длительности аустенитизации.

2. Эмпирическая зависимость положения мартенситной точки от химического состава аустенита, применимая в том числе для высоких значений содержания углерода и хрома.

3. Результаты экспериментального исследования микроструктуры, твёрдости, количества остаточного аустенита и коэффициента распределения между  $\gamma$ -фазой и карбидом  $(Cr, Fe)_7C_3$  дополнительного легирующего элемента — марганца в ряде сплавов на основе указанной системы.

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

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

экспериментальные исследования с использованием современного сертифицированного оборудования.

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

**Личный вклад соискателя.** Все приведённые в диссертации экспериментальные данные были получены лично соискателем или при его непосредственном участии. Также лично соискателем или при его непосредственном участии разрабатывались расчётные методики, производилось написание программ и компьютерные расчёты, написание статей, делались доклады на конференциях, а также формулировались выводы по работе.

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

**Поддержка работы.** Исследования, результаты которых представлены в диссертации, поддерживались грантами Российского фонда фундаментальных исследований, федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», аналитической ведомственной целевой программой «Развитие научного потенциала высшей школы», а также

Министерством образования и науки РФ в рамках государственного задания на выполнение научных исследований (руководители проектов проф. Д.А. Мирзаев и К.Ю. Окишев). В 2017 г. соискатель был удостоен благодарности от руководства ЮУрГУ (НИУ) за выход на мировой уровень публикационной активности и личный вклад в реализацию Проекта 5-100.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов по работе и 2 приложений. Работа изложена на 153 страницах, содержит 69 рисунков, 18 таблиц и списка литературы из 148 наименований.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Стали и чугуны на основе системы Fe–Cr–C с содержанием углерода более 2,5 % и с содержанием хрома более 7 % используются в качестве износостойких материалов. Хром может находиться как в твердом растворе, так и в карбидах. Этот элемент может частично замещать атомы железа в орторомбическом карбиде железа  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$  или образовывать карбиды хрома, в которых часть атомов хрома замещена железом: тригональный  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  и кубический  $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ . В  $\alpha$ -железе хром имеет неограниченную растворимость, в  $\gamma$ -железе растворяется до 12 %Cr. Карбиды хрома имеют значительно более высокую твердость, чем легированный хромом цементит, и это сказывается на износостойкости и прочности сплавов [1].

Наилучшим сопротивлением изнашиванию обладают сплавы с тригональными карбидами  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ . В сплавах с одинаковой матрицей износостойкость увеличивается при переходе от карбидов цементинного типа к специальным карбидам хрома. Появление в структуре кубического карбида  $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$  снижает рост износостойкости [2]. В случае белых чугунов, содержащих структуру ледебурита, их легирование хромом до концентрации примерно 5 % мало влияет на их пластичность. Но при больших концентрациях пластичность существенно возрастает, что связано с образованием иной ледебуритной структуры на основе карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . В ней карбиды хрома, имеющие карандашную форму, образуют эвтектику, в которой отсутствует непрерывный карбидный скелет, что способствует повышению пластичности и ударной вязкости. Именно это обстоятельство приводит к их широкому практическому использованию. Карбид  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  имеет наивысшую среди других карбидов в системе Fe–Cr–C твердость, которая составляет от 12 до 17 ГПа, в зависимости от направления измерения [3]. Изотермические разрезывающие диаграммы Fe–Cr–C при различных температурах приведены на рисунках 1–3 [4].

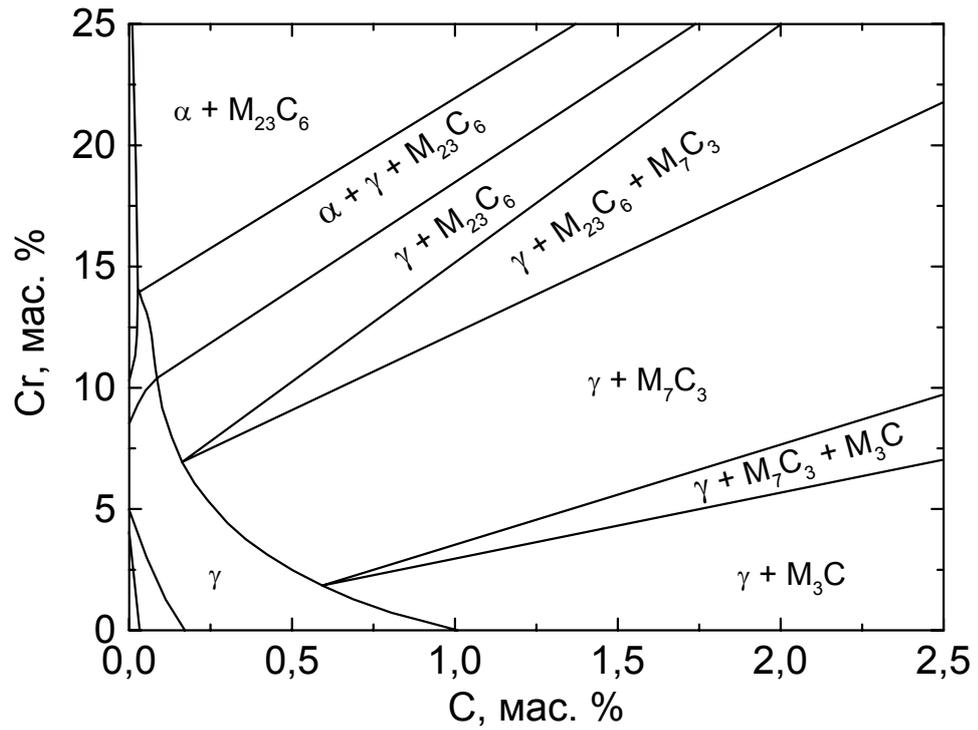


Рисунок 1 — Изотермический разрез системы Fe–Cr–C при 850° [4], [5]

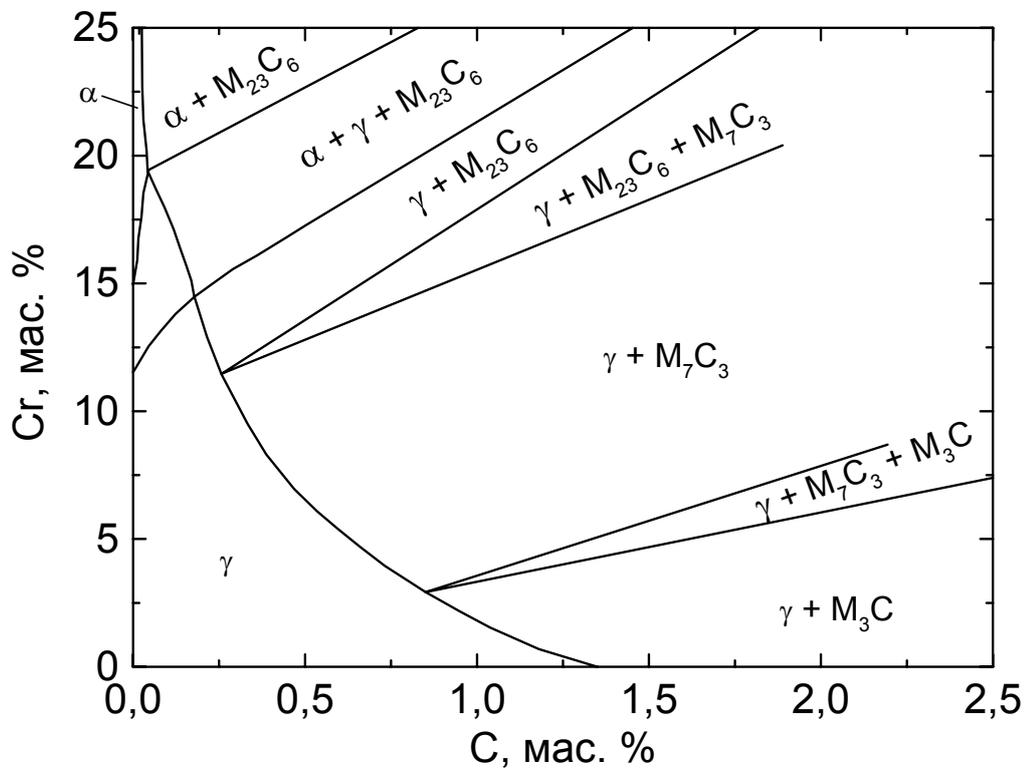


Рисунок 2 — Изотермический разрез системы Fe–Cr–C при 1000° [4], [5]

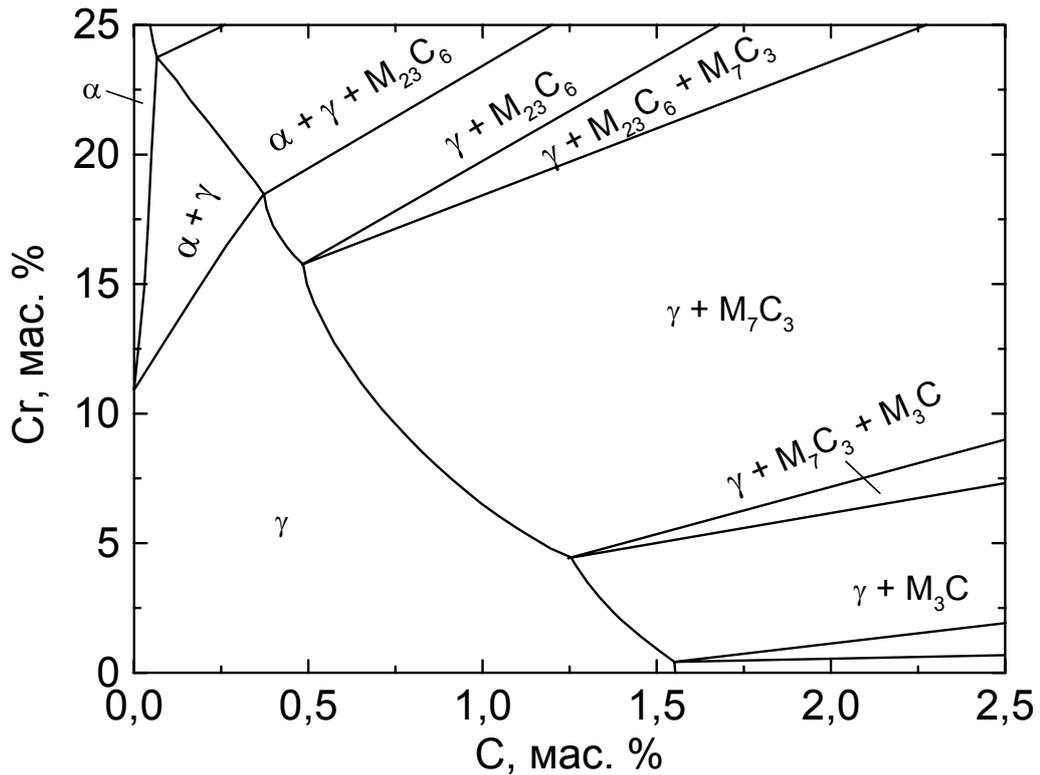


Рисунок 3 — Изотермический разрез системы Fe-Cr-C при 1150° [4], [5]

### 1.1 ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

Высокохромистые инструментальные стали типа X12, 40X13, 95X18 и подобные им являются сталями ледебуритного класса. Концентрация углерода и хрома в твердом растворе сильно возрастает с увеличением температуры закалки. Вследствие этого снижается температура начала мартенситного превращения и растет количество остаточного аустенита в структуре после закалки. При этом твердость в зависимости от температуры нагрева под закалку изменяется по кривой с максимумом [6].

Штамповую сталь X12 применяют для изготовления инструмента повышенной износостойчивости. Фигуративная точка данной стали, согласно изотермическим разрезам, располагается внутри двухфазной области  $\gamma + M_7C_3$ . Сталь X12M для изготовления штампов повышенной вязкости, а также изготовления

сложных массивных штампов с минимальной деформацией при термообработке. В сталях типа X12 температура закалки существенно влияет на размер зерна аустенита, твердость, количество остаточного аустенита и коэрцитивную силу. Анализ этих характеристик позволяет обосновать выбор оптимальных температур для закалки на первичную твердость. До температуры 980 °С для стали X12, 1000 °С — для X12Ф1 зерно растет медленно. С повышением температуры нагрева наблюдается интенсивный рост зерна [8] вследствие растворения мелких частиц карбидов, вызывающих барьерный эффект. Термическая обработка штампового инструмента заключается в закалке от 1000–1050 °С (для крупных изделий) и 975–1000 °С (для мелких изделий) и последующем отпуске при 425–475 °С [6].

Термическая обработка стали X12М должна не только обеспечивать необходимый комплекс свойств, но снижать уровень растягивающих остаточных напряжений после шлифования. Согласно [9], закалка от температуры 1080 °С с последующим трехкратным отпуском при температуре 520 °С снижает остаточные напряжения по сравнению с традиционной термической обработкой, а также повышает теплостойкость стали.

Стали типа 40X13 и 95X18 являются коррозионностойкими. Для создания стойкости против коррозии необходимо, чтобы в мартенсите было 11–12 %Cr [6].

Сталь 40X13 применяется для изготовления режущего, мерительного и хирургического инструмента, пружин, подшипников и других изделий, работающих в слабоагрессивных средах. Термическая обработка этой стали заключается в закалке от температуры 1000–1050 °С, охлаждении в масле и последующем отпуске при температуре 300 °С в течении 1–3 ч [10].

Коррозионная стойкость сталей (20–65)X13 зависит от температуры нагрева под закалку. Углерод, связывая хром в карбиды, снижает его содержание в твердом растворе и, соответственно, снижает коррозионную стойкость. Например, для стали 40X13 нагрев под закалку ниже температуры 1050 °С приводит к снижению коррозионной стойкости [11].

Сталь 95X18 используется для изготовления коррозионностойких подшипников в нефтяной промышленности, ножей высокого качества, втулок, вентиля и

других деталей, подвергающихся сильному износу. Эта сталь как полутеплостойкий материал наряду с достаточно высокой твердостью и износостойкостью после закалки и отпуска обладает устойчивостью против коррозии в атмосфере пара, воды и ряда кислот. Оптимальный температурный интервал закалки, обеспечивающий максимальную твердость, 1040–1060 °С. Отпуск проводится при температуре 200 °С в течении 1 ч [12]. Для термической обработки деталей подшипников, с целью получить чистую светлую поверхность без следов обезуглероживания и окисления, рекомендуется проводить нагрев под закалку в вакуумных печах [13].

## **1.2 ОСОБЕННОСТИ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ**

В белых чугунах, специально предназначенных для изготовления износостойких отливок, содержится 2,0–3,6 % углерода. Во избежание графитообразования содержание кремния не должно превышать 1,0 % [14]. Основным легирующим элементом группы белых износостойких чугунов является хром. Его содержание в них может достигать 35 %. Максимум износостойкости белых чугунов находится при 2,5–3,5 % углерода и 15–25 % хрома [2].

Влияние хрома на матрицу чугуна сложное. Термодинамически он стабилизирует феррит и способствует полиморфному превращению  $Fe_{\gamma} \rightarrow Fe_{\alpha}$ . Но поскольку хром замедляет диффузионные процессы, распад аустенита затрудняется, поэтому в структуре матрицы высокохромистых чугунов при комнатной температуре может сохраняться значительное количество остаточного аустенита [15].

Было создано и продолжает создаваться множество износостойких хромистых чугунов. В таблице 1 приведен химический состав некоторых промышленных износостойких белых чугунов [14]. Некоторые из этих чугунов не используются, ввиду появления новых, более эффективных по уровню механических свойств.

Таблица 1 — Примеры износостойких белых чугунов (состав в мас. %) [14]

Чугун	С	Cr	Si	Mn	Ni	S	P	Другие элементы
						не более		
Перлитный	2,8– 3,5	≤1,0	≤1,0	≤1,0	–	0,1	0,1	–
Перлитный ОИ-1	2,5– 3,0	–	1,2– 1,8	До 1,0	–	0,1	0,1	0,3–0,5 В
Перлитный ОИ-3	2,5– 3,0	–	0,7– 1,5	0,5– 1,0	–	0,1	0,1	0,3–0,5 В 0,7–0,9 Ti
Перлитный ОИ-4	2,5– 3,0	–	0,7– 1,5	0,5– 1,0	–	0,1	0,1	0,7–1,0 Ti
Хромистый ИЧХЗТД	2,6– 3,6	2,0– 3,0	0,7– 1,5	0,5– 1,0	До 0,5	0,05	0,1	0,7–1,0 Ti 0,5–0,8 Cu
Хромомарганцевый ИЧХ4Г7Д	3,0– 3,8	3,0– 5,0	1,4– 1,8	6,0– 8,0	До 0,5	0,05	0,1	До 0,7 Cu
Мартенситный ни- хард	2,7– 3,6	1,5– 2,6	0,4– 0,7	0,4– 0,7	3,0– 5,0	0,15	0,3	–
Нихард с медью	2,7– 3,6	2,0	0,4– 0,7	0,4– 0,7	< 3,5	0,15	0,3	< 1,5 Cu
Сплав 3-2-1	3,3– 3,65	1,0– 2,0	0,25– 0,6	0,5– 0,8	1,5– 3,25	0,15	0,3	0,4–1,1 Mo
Нихард-4	2,8– 3,2	7,5– 9,0	1,5– 2,0	0,4– 0,6	5,5– 6,5	0,1	0,06	–
Высокохромистый ИЧ260Х17Н3ГЗ	2,4– 2,8	14– 22	0,5– 0,7	1,3– 3,5	1,8– 3,5	0,1	0,1	–

Продолжение таблицы

Чугун	C	Cr	Si	Mn	Ni	S	P	Другие элементы
						не более		
Высокохромистый 15 % Cr–Mo	2,0– 3,3	14,0– 18,0	1,5 max	2,0 max	2,5 max	0,06	0,1	Mo 3,0 max Cu 1,2 max
Высокохромистый ИЧХ290Х12М	2,6– 3,0	11,5– 18,0	≤0,7	0,5– 1,0	–	0,06	0,1	1,4–1,6 Mo
Высокохромистый ИЧ290Х12Г3М	2,5– 3,2	12– 15	0,4– 0,7	3,4– 3,9	–	0,06	0,1	0,5–0,8 Mo
Высокохромистый ИЧ290Х12Г5	2,6– 3,0	11– 18	≤0,7	4,5– 5,2	–	0,06	0,1	–
Высокохромистый ИЧ300Х16МТ	2,8– 3,2	15– 18	До 1,0	До 1,0	–	0,08	0,08	1,0–1,5 Mo 0,5–1,0 Ti
Высокохромистый Х-34	1,5– 2,2	32,0– 36,0	1,3– 1,7	0,5– 0,8	–	0,1	0,1	–
Высокохромистый сормайт	2,3– 3,5	28,0– 35,0	2,5– 3,5	1,0– 1,5	3,0– 5,0	–	–	–
Высокохромистый мартенситный	2,25– 2,85	24,0– 30,0	0,5– 1,0	0,5– 1,25	–	–	–	1,0 Mo
Высокохромистый ИЧ280Х28Н2	2,7– 3,0	28,0– 30,0	0,7– 1,4	0,5– 0,8	1,5– 3,0	0,08	0,1	–
Высокохромистый ИЧ280Х28Н2М2	2,6– 3,0	28,0– 30,0	0,4– 0,8	0,4– 1,0	1,5– 3,0	0,05	0,1	1,8–2,2 Mo
Высокохромистый ИЧ200Х33Н3	1,7– 2,2	32,0– 34,0	0,7– 1,3	До 0,5	3,0– 3,2	0,05	0,05	–

Продолжение таблицы

Чугун	C	Cr	Si	Mn	Ni	S	P	Другие элементы
						не более		
Высокохромистый ИЧ300Х33НЗ	2,8– 3,2	32,0– 34,0	0,7– 1,3	До 0,5	3,0– 3,2	0,05	0,05	–
Ванадиевый с ау- стенитной основой	1,5– 4,8	<7,0	<7,0	5,0– 17,0	8,0	–	–	2,0–15,0 V <7,0 Mo <3,0 Ti <0,2 N <sub>2</sub>
Ванадиевый с мар- тенситной основой	1,5– 4,8	–	–	–	–	–	–	2,0–15,0 V

Свойства износостойких хромистых чугунов существенно зависят от химического состава [14 – 17]. Подбору оптимального химического состава посвящено множество исследований. Большое количество работ по созданию износостойких чугунов проводилось и проводится с помощью экспериментального подбора состава без существенной опоры на теоретические обоснования и рекомендации. Это связано, в первую очередь, с малым количеством теоретических исследований и некоторыми противоречиями между ними. Согласно [18], в чугунах с 18–24 %Cr при 2,8–3,2 %C содержится максимальное количество карбидов  $M_7C_3$  при отсутствии заэвтектических. При этом концентрация хрома в этих карбидах составляет 35–40 %. При этом максимальную износостойкость (рис. 4) и ударно-абразивную стойкость имеют чугуны с содержанием хрома от 17 до 29 %. Однако максимальная износостойкость обеспечивается при содержании углерода, близком к эвтектическому, а максимальная ударно-абразивная стойкость при более низком содержании углерода (от 1,5 до 2,2 %). Также этими авторами проведено исследование влияния углерода и хрома на прочность ( $\sigma_H$ ), ударную вязкость и ударно-абразивную стойкость хромистых чугунов (рис. 5). С уменьшением со-

держания углерода прочность повышается, а хром, начиная с 15 %, практически не оказывает влияния на нее.

По характеру металлической основы ледобуритные белые чугуны подразделяют на перлитные, мартенситные и аустенитные. О влиянии металлической матрицы на износостойкость данные разных авторов отличаются. По данным И.И. Цыпина [1], высокая износостойкость белых хромистых чугунов может обеспечиваться только если карбиды в матрице прочно закреплены и матрица деформируется в малой степени. В случае ферритной или перлитной структуры матрицы износостойкость чугуна низкая, даже при наличии твердых карбидов в структуре.

Согласно [19], при абразивном изнашивании более высокой износостойкостью обладает чугун, в котором карбиды расположены в наиболее твердой и вязкой матрице. Если матрица слишком мягкая — аустенитная, или слишком хрупкая — мартенситная, то карбиды могут выкрашиваться раньше, чем будет использована их потенциальная износостойкость. Для чугуна с содержанием 2,2 % С и 18–22 % Cr оптимальной температурой закалки авторы считают 1130–1180 °С. При этом содержание нестабильного аустенита достигает 60 %. Другими авторами приводятся меньшие значения содержания аустенита, обеспечивающие высокую износостойкость [20]. Они показали, что мартенситно-аустенитная матрица (с содержанием аустенита 28–32 %) для хромованадиевых чугунов обеспечивает наибольшую износостойкость.

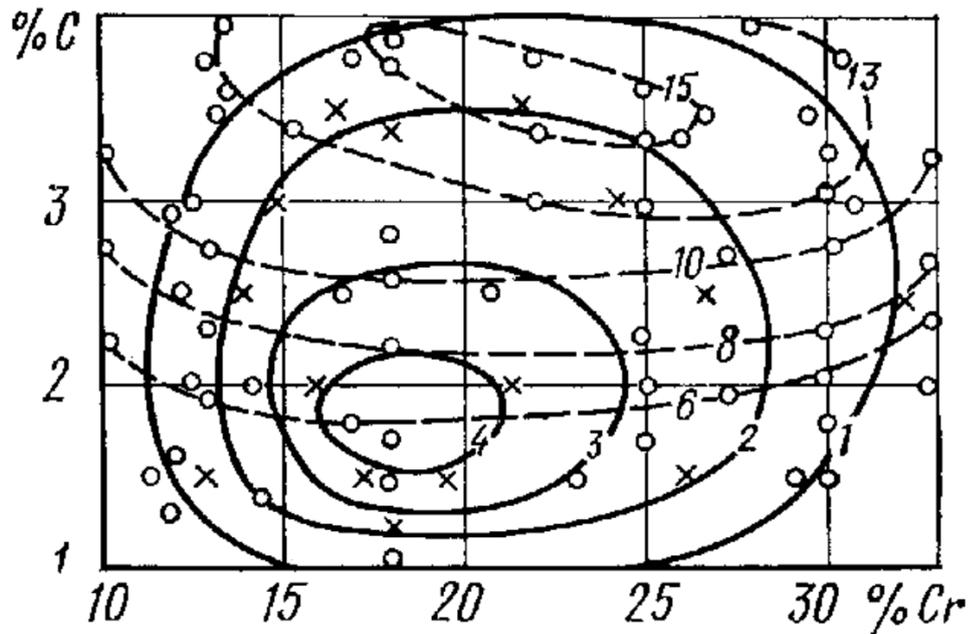


Рисунок 4 — Абразивная (штриховые линии) и ударно-абразивная (сплошные линии) стойкость в зависимости от содержания углерода и хрома в чугунах [18]

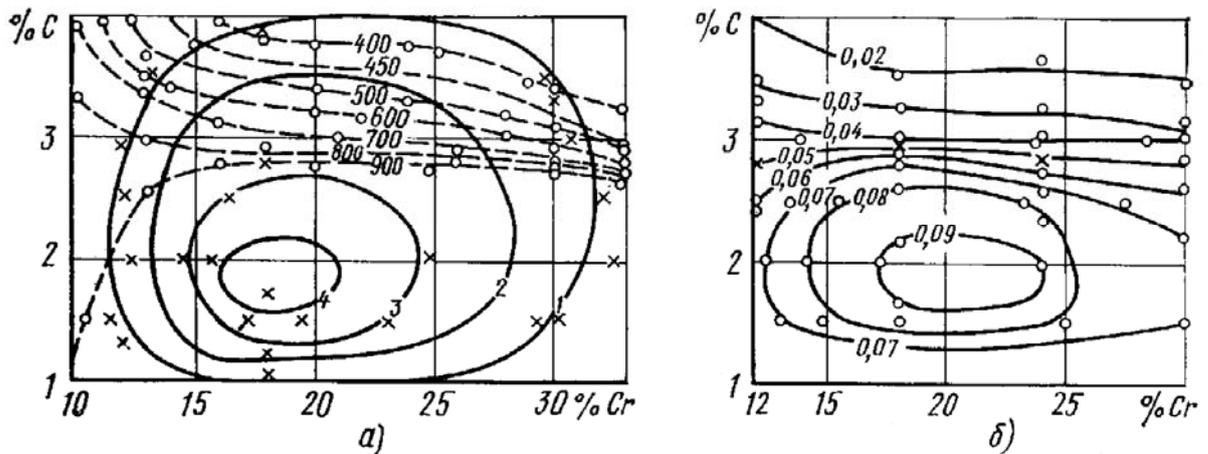


Рисунок 5 — Влияние содержания углерода и хрома на прочность (штриховые линии) и ударно-абразивную стойкость (сплошные линии) (а) и ударную вязкость (б) чугунов [18]

М.А. Филиппов и др. провели исследование чугуна 270Х16МЗ после закалки от температур в диапазоне 850–1150 °С. По мере повышения температуры закалки и растворения вторичных карбидов увеличивалось количество остаточного аустенита и повышалась относительная износостойкость. Метастабильный остаточный аустенит, превращаясь в мартенсит деформации в процессе изнашивания, что видно из уменьшения количества остаточного аустенита после изнашивания,

способствует повышению износостойкости [21]. О.С. Комаров и др. также считают аустенит оптимальной структурой металлической основы высокохромистого чугуна [22]. Эти авторы проводили исследования не только износостойкости, но ударной вязкости и прочности (временного сопротивления разрыву) в зависимости от типа металлической основы для сплавов с содержанием углерода в диапазоне 1,9–3,0 % при содержании хрома 18–20 %. С увеличением количества остаточного аустенита в структуре металлической основы повышаются ударная вязкость, прочность и износостойкость. Мартенситная структура матрицы повышает прочность отливок, но снижает ударную вязкость и износостойкость высокохромистых чугунов по сравнению с аустенитно-мартенситной.

По данным В.М. Колокольцева [2], высоколегированные чугуны с 2,5 %С и метастабильным аустенитом практически непригодны для работы в условиях ударно-абразивного износа. Лучшая износостойкость при испытаниях лопастей на дробеметных аппаратах была у образцов с мартенситной основой. Однако, при абразивно-ударном трении присутствие в металлической основе 5–10 % аустенита необходимо для придания чугуну определенной вязкости. Повышение износостойкости с увеличением количества мартенсита в структуре матрицы отмечают также О.В. Петраков и А.Н. Поддубный [23].

М.Е. Гарбер и др. проводили исследование влияния микротвердости металлической основы на износостойкость чугуна ИЧХ12М [24]. При одинаковых характеристиках карбидной составляющей износостойкость линейно связана с микротвердостью основы и не зависит от ее химического состава. Также авторы отмечают, что некоторые чугуны с метастабильной аустенитной основой могут в определенных условиях износа обладать такой же износостойкостью, как и мартенситные. То есть, по мнению авторов, изнашиванию сопротивляется не мягкий и не прочный аустенит, а твердый и прочный мартенсит. А возможность превращения метастабильного аустенита в мартенсит зависит от легированности и степени деформации при износе, которые трудно учесть. Поэтому для надежного получения максимальной износостойкости следует стремиться к получению сплавов с мартенситной основой.

Такое разнообразие данных о влиянии структуры металлической матрицы на износостойкость связано, в первую очередь, с различными условиями испытаний на износ. Другим немаловажным фактором является различие в стабильности аустенита обусловленное, например, влиянием легирующих элементов.

### **1.3 ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ БЕЛЫХ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ ЧУГУНОВ**

Марганец вводят в износостойкие хромистые чугуны для увеличения их прокаливаемости. Износостойкие чугуны, легированные марганцем, имеют высокие значения пластичности и вязкости [2]. С повышением содержания марганца в хромистых чугунах уменьшается скорость изотермического превращения как в перлитной, так и в промежуточной областях, температурный интервал превращения сужается, а температура, соответствующая минимальной устойчивости аустенита, понижается. При этом понижается также температура начала мартенситного превращения чугунов и увеличивается количество остаточного аустенита в структуре [25]. На рисунке 6 показано влияние содержания марганца на температуру начала мартенситного превращения, структуру и износостойкость хромистых чугунов полученное этими авторами. Видно снижение износостойкости с увеличением содержания марганца. Однако по данным Б.А. Кириевского марганец замещает в твердом растворе железо и изменяет природу аустенита. Он повышает его способность к наклепу при пластической деформации. При содержании марганца до 4 % метастабильный аустенит способствует повышению износостойкости сплава. Дальнейшее увеличение содержания марганца приводит к устойчивости аустенита и, как следствие, к понижению износостойкости [19].

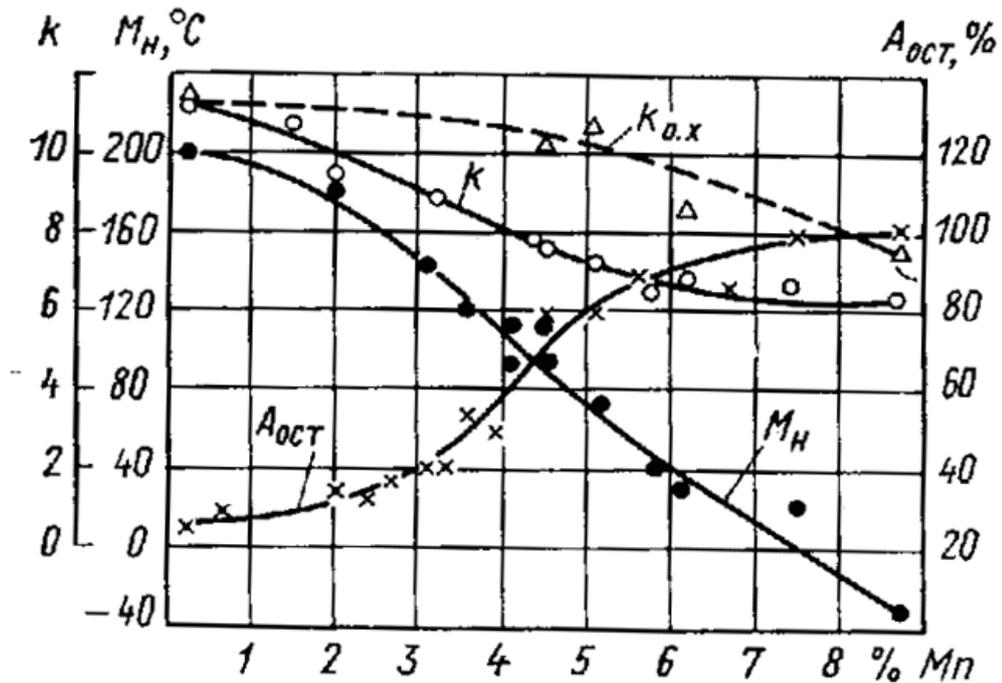


Рисунок 6 — Влияние легирования марганцем на мартенситную точку, структуру и износостойкость хромистых чугунов [25]

При увеличении содержания никеля до 2 % износостойкость снижается, поскольку увеличивается количество остаточного аустенита в структуре. При этом твердость понижается, пластичность и вязкость сплавов возрастают, что положительным образом сказывается на износостойкости деталей, претерпевающих ударные нагрузки [2].

Содержание молибдена в износостойких чугунах варьируется в пределах 0,2–5,0 %. Этот элемент задерживает распад аустенита в перлитной области, увеличивает прокаливаемость и получение мартенсита [2]. Легирование хромистого чугуна молибденом до 2 % повышает износостойкость, но более высокое его содержание в чугуне заметно снижает его стойкость [19]. Авторы объясняют это явление повышением стабильности аустенита за счет увеличения содержания хрома в матрице.

Легирование белых чугунов ванадием и титаном позволяет существенно повысить их износостойкость за счет образования специальных карбидов VC и TiC с очень высокой микротвердостью ( $H_{50} > 30$  ГПа). Эти карбиды самые твердые из всех известных в белых чугунах [2]. Ванадий образует углеродом два карбида:

$V_2C$  — малоуглеродистый карбид ванадия с гексагональной решеткой;  $VC$  ( $V_4C_3$ ) — монокарбид ванадия с ГЦК решеткой. При совместном легировании ванадием и хромом происходит замедление распада аустенита и выделения углерода из твердого раствора при отпуске [26].

Медь практически не растворяется в цементите и карбидах. Медь используют для легирования хромомолибденовых и хромомарганцевых чугунов с целью повышения прокаливаемости [2].

Рассматривая многочисленные составы чугунов, следует обратить внимание, что иногда они используются в литом состоянии, и их твердость может быть либо малой, либо большой в зависимости от скорости охлаждения. Влияние состава по существу не систематизировано. И если судить по изотермическим разрезам диаграмм, чугуны обладают различным количеством карбидной фазы и превращенного аустенита. Иногда фигуративная точка может случайно лежать на одной коноде, но часто такого не бывает. Если фигуративная точка лежит на одной коноде и условия литья и последующей закалки одинаковые, то сплавы будут отличаться количеством карбидной фазы. В противном случае и аустенит и карбиды будут иметь разный химический состав. Все это создает значительные трудности при анализе влияния состава на износ инструмента. С нашей точки зрения, рациональный путь исследования износостойкости должен заключаться в учете типа и количества карбидной фазы, состава карбидной фазы и аустенита, которые в значительной степени зависят от температуры аустенитизации. Поэтому конструирование износостойких хромистых чугунов должно проводиться на основе использования изотермических разрезов диаграмм фазового равновесия для различных температур. При современном состоянии вычислительной техники вполне реальным становится создание компьютерных программ, позволяющих рассчитывать диаграммы равновесия для любой температуры. Безусловно, построение изотермических разрезов требует использования точных термодинамических данных для существующих фаз для различных составов и температур. Однако, термодинамические модели уточняются из года в год. В частности, вместо модели регу-

лярных растворов началось широкое использование модели нескольких подрешеток Хиллерта – Стаффансона.

Второе важное обстоятельство заключается в том, что при закалке хромистых чугунов, которые, как правило, обладают высокой прокаливаемостью, аустенит превращается в мартенсит. Но поскольку мартенситная точка зависит от состава, а он меняется с температурой, то количество мартенсита и остаточного аустенита может оказаться совершенно различным. А износ существенно зависит не только от твердости, но и от соотношения их количества [27]. Следовательно, при конструировании необходимо рассматривать превращение аустенита в мартенсит.

#### 1.4 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Таким образом, можно констатировать, что в настоящее время существует большое количество различных белых износостойких чугунов, и постоянно разрабатываются новые составы на основе системы Fe–Cr–C. Изучаемые сплавы часто фактически повторяют состав друг друга, во многих случаях остается неизвестным фазовый состав и концентрации элементов в каждой фазе (карбиды, мартенсит, остаточный аустенит). А поскольку на износостойкость сплава оказывают влияние ещё и условия выплавки и последующей термической обработки, то авторы разных работ указывают в качестве оптимальных отличающиеся друг от друга составы. Поэтому остро встает необходимость предварительного моделирования фазового состава и химического состава каждой фазы для различных сплавов. Дело в том, что хромистые чугуны являются ледебуритными сплавами, в том смысле, что при всех температурах вплоть до начала плавления помимо аустенита или феррита в структурах существуют одна или несколько карбидных фаз типа  $(Cr, Fe)_7C_3$ ,  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  и  $(Fe, Cr)_3C$ . Для изотермических условий аустенитизации всегда может быть проведена, а в нашей работе рассчитана, конода, соединяющая равновесные составы, например,  $\gamma$ -фазы и карбида  $(Cr, Fe)_7C_3$ . Все сплавы, фигуративная точка которых находится на этой коноде, при фиксированной температуре будут иметь одинаковый состав аустенита и одинаковый состав карбидной

фазы, различаясь только количеством фаз. Отклонение от коноды приведет изменению составов фаз. Поэтому при произвольном подборе состава экспериментальных сплавов очень трудно разделить влияние количества и состава фаз. Но, как будет показано ниже, эти величины можно рассчитать при использовании термодинамических функций фаз и в том числе фаз переменного состава, таких как аустенит или феррит. Поэтому расчет изотермического сечения диаграммы фазового равновесия с точным установлением положения коноды является первой важной задачей при разработке износостойких сплавов. Далее можно усложнить эти расчеты, проведя моделирование кинетики мартенситного превращения при закалке стали, чтобы рассчитать количество аустенита, мартенсита и карбидов, которые будут получены. Для этого необходимо решить целый ряд задач. Во-первых, рассчитать положение мартенситных точек. Во-вторых, описать температурный ход нарастания количества мартенсита по мере дальнейшего понижения температуры, и на этой основе определить количество фаз в закаленном сплаве. Однако эти фазы обладают различной твердостью и поэтому дают различный вклад в результирующую среднюю твердость, которую измеряют с помощью таких приборов, как твердомеры Виккерса или Роквелла. Отсюда возникает задача анализа твердости встречающихся в чугунах фаз и задача их усреднения. Но чисто хромистые чугуны используются редко, хотя бы потому что кремний, попадающий в сплав из футеровки электропечи, существенно снижает прокаливаемость хромистых чугунов, и поэтому при создании отливок большой массы приходится вводить дополнительные элементы, повышающие прокаливаемость. Обычно с этой целью применяют марганец или никель. Чаще всего концентрация марганца не превышает 3–5 %, а никеля 2–3 %. Поэтому следующей задачей является учет легирующих элементов, то есть их влияние на фазовое равновесие и мартенситную точку. При абсолютно строгом подходе следует рассматривать четырех- или пятикомпонентные сплавы и описывать равновесное состояние для таких систем. Но в такой постановке задача оказывается чрезвычайно усложненной, а в литературе отсутствуют надежные данные об энергиях парных взаимодействий компонентов. Поэтому следует использовать более простой способ уче-

та дополнительных элементов с помощью коэффициентов распределения легирующих элементов между фазами.

Таким образом, в диссертационной работе поставлены следующие задачи.

1. Разработать методику расчёта химического состава аустенита в высокохромистых сталях и чугунах в зависимости от температуры нагрева и химического состава сплава, основывающуюся на термодинамическом описании трёхкомпонентной системы железо–хром–углерод.

2. Разработать методику компьютерного расчёта коноды, проходящей через фигуративную точку тройного сплава в фазовой области  $\gamma$ -твёрдый раствор – карбидная фаза при данной температуре, и определения равновесного типа карбида  $[(Cr, Fe)_{23}C_6, (Cr, Fe)_7C_3, (Fe, Cr)_3C]$ , а также количества каждой из присутствующих фаз.

3. На основе систематизации имеющихся экспериментальных данных разработать методику расчёта мартенситной точки сплавов в зависимости от химического состава  $\gamma$ -фазы и методику расчёта твердости сплавов системы Fe–Cr–C после закалки в зависимости от температуры нагрева и с учетом закономерностей мартенситного превращения и индивидуальных твердостей фаз.

4. Провести экспериментальные исследования с целью сравнения экспериментальных и рассчитанных зависимостей твердости и количества остаточного аустенита от температуры аустенитизации для ряда сплавов.

5. Разработать методику расчёта кинетики растворения карбидов  $(Cr, Fe)_7C_3$  при нагреве высокохромистых сплавов с целью учёта длительности выдержки при аустенитизации.

6. Оценить влияние эффектов ближнего упорядочения атомов в аустените на мартенситное превращение при закалке сплавов.

## **ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ТВЁРДОСТИ ЗАКАЛЁННЫХ ЖЕЛЕЗО–ХРОМ–УГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ**

В процессе такой термической обработки как закалка высокохромистых сплавов протекают следующие основные процессы:

1) в ходе выдержки при температуре нагрева — растворение карбидной фазы в аустените до достижения равновесных значений доли карбидов и химического состава  $\gamma$ -твёрдого раствора;

2) в ходе охлаждения от температуры нагрева — мартенситное превращение.

В результате в структуре сплавов после закалки содержатся нерастворённые карбиды, мартенсит и остаточный аустенит; количество и свойства этих трёх фаз определяют свойства сплава в целом.

Кроме указанных выше процессов в ходе охлаждения могут происходить также ближнее упорядочение атомов в  $\gamma$ -твёрдом растворе, а при малых скоростях охлаждения — выделение из аустенита вторичных карбидов и эвтектоидное превращение. Процессы растворения карбидов и ближнего упорядочения, носящие диффузионный характер, будут рассмотрены в главе 4.

Таким образом, для определения фазового состава закалённого сплава необходимо:

1) рассчитать количество карбидной фазы и химический состав аустенита, достигаемые при температуре нагрева под закалку;

2) рассчитать положение мартенситной точки для аустенита такого состава и степень протекания мартенситного превращения при последующем охлаждении до комнатной температуры (количество мартенсита и остаточного аустенита).

## 2.1 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe–Cr–C

Поскольку температуры аустенитизации рассматриваемых сплавов достаточно высоки, то можно считать, что при выдержке достигается термодинамическое равновесие. (Дополнительное уточнение этого положения будет проведено в главе 4).

В последние два десятилетия в термодинамическом описании многокомпонентных систем на основе железа был достигнут значительный прогресс, в большой степени связанный с международной программой Calphad («Calculation of Phase Diagrams») [28–31]. В её рамках созданы взаимосогласованные описания почти всех практически важных трёхкомпонентных систем и ряда систем более высокого порядка, созданы компьютерные пакеты, реализующие термодинамические расчёты для таких систем, наиболее известным из которых является [32, 33].

Поскольку система Fe–Cr–C является одной из наиболее практически важных, ей посвящён целый ряд работ, в которых были созданы её полные термодинамические описания, в частности, Б.И. Леоновича и О.И. Качуриной [34–37], Дж. Андерссона [38] и Б. Ли [39]. Различия полученных разными авторами наборов термодинамических функций невелики, поскольку основываются на большом объёме имеющейся экспериментальной информации. Для определённости в дальнейшем мы будем опираться на работу Ли [39], поскольку она упоминается в литературе как одна из наиболее надёжных [40] и была использована для построения описания четверной системы Fe–Cr–V–C [41] — основы хромованадиевых чугунов (в более поздней работе [42], посвящённой этой четверной системе, значения термодинамических параметров, к сожалению, не приведены).

Все упомянутые работы основываются на модели Хиллерта – Стаффансона [43, 44] (её описание см. также в [28–30, 40, 45]), которая основана на разбиении каждой фазы на несколько подрешёток (обычно на две: для твёрдых растворов это подрешётки атомов замещения и внедрения, для карбидов и подобных фаз — подрешётки металлических и неметаллических атомов) с фиксированным числом

узлов, в каждом из которых располагаются атомы тех или иных компонентов, причём в качестве одного из возможных компонентов рассматриваются вакансии.

Полная свободная энергия твёрдых растворов в расчёте на 1 моль описывается в подрешёточной модели выражением

$$G_m = y_{Fe}y_C {}^0G_{Fe:C} + y_{Fe}y_{Va} {}^0G_{Fe:Va} + y_{Cr}y_C {}^0G_{Cr:C} + y_{Cr}y_{Va} {}^0G_{Cr:Va} + aRT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Cr} \ln y_{Cr}) + cRT(y_C \ln y_C + y_{Va} \ln y_{Va}) + {}^E G_m + {}^{mo} G_m, \quad (1)$$

где  $y_i$  — атомная доля компонента в соответствующей подрешётке, связанная с

обычной атомной долей соотношением  $y_i = \frac{x_i}{1-x_C}$  для подрешётки замещения и

$y_i = \frac{a}{c} \cdot \frac{x_i}{1-x_C}$  для подрешётки внедрения; через  $Va$  обозначены вакансии в подрешётке внедрения (незаполненные октаэдрические поры), а через  $a$  и  $c$  — числа узлов

в подрешётках замещения и внедрения на одну формульную единицу фазы:  $(Fe, Cr)_a(C, Va)_c$ . Параметры  ${}^0G_{i;j}$  описывают взаимодействие компонентов в реальной или фиктивной фазе с той же решёткой, в которой все узлы соответствующих подрешёток

заполнены атомами  $i$  и  $j$ . Например, параметр  ${}^0G_{Fe:C}$  представляет свободную энергию гипотетического сплава Fe–C, в котором все октаэдрические поры, окружающие атомы железа, заполнены углеродом, а  ${}^0G_{Fe:Va}$  — свободную энергию чистого железа (с незаполненной подрешёткой октапор).

Избыточная свободная энергия описывается выражением

$${}^E G_m = y_{Fe}y_{Cr} (y_C L_{Fe,Cr:C} + y_{Va} L_{Fe,Cr:Va}) + y_C y_{Va} (y_{Fe} L_{Fe:C,Va} + y_{Cr} L_{Cr:C,Va}), \quad (2)$$

где  $L$  — параметры взаимодействия, а слагаемое  ${}^{mo} G_m$  отражает вклад магнитного упорядочения.

Для некоторых фаз эти формулы несколько модифицируются. Так, для карбидных фаз, всегда имеющих стехиометрическое соотношение атомов металла и углерода (то есть  $y_{Va} = 0$ ),

$$G_m^\phi = y_{Fe} {}^0G_{Fe:C}^\phi + y_{Cr} {}^0G_{Cr:C}^\phi + aRT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Cr} \ln y_{Cr}) + y_{Fe}y_{Cr} L_{Fe,Cr:C}^\phi; \quad (3)$$

для карбида  $(Cr, Fe)_{23}C_6$ , напротив, вводят две подрешётки замещения с 20 и 3 узлами:

$$G_m = y_{Fe}^1 (y_{Fe}^2 {}^0G_{Fe:Fe:C} + y_{Cr}^2 {}^0G_{Fe:Cr:C}) + y_{Cr}^1 (y_{Fe}^2 {}^0G_{Cr:Fe:C} + y_{Cr}^2 {}^0G_{Cr:Cr:C}) + RT[20(y_{Fe}^1 \ln y_{Fe}^1 + y_{Cr}^1 \ln y_{Cr}^1) + 3(y_{Fe}^2 \ln y_{Fe}^2 + y_{Cr}^2 \ln y_{Cr}^2)] + {}^E G_m; \quad (4)$$

$${}^E G_m = y_{Fe}^1 y_{Cr}^1 y_{Fe}^2 L_{Fe, Cr: Fe: C} + y_{Fe}^1 y_{Cr}^1 y_{Cr}^2 L_{Fe, Cr: Cr: C} \quad (5)$$

для жидкости же, в которой нельзя выделить отдельных подрешёток,

$$G_m^{liq} = y_{Fe} {}^0G_{Fe}^{liq} + y_{Cr} {}^0G_{Cr}^{liq} + y_C {}^0G_C^{liq} + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Cr} \ln y_{Cr} + y_C \ln y_C) + {}^E G_m^{liq}; \quad (6)$$

$${}^E G_m^{liq} = y_{Fe} y_{Cr} L_{Fe, Cr}^{liq} + y_{Fe} y_C L_{Fe, C}^{liq} + y_{Cr} y_C L_{Cr, C}^{liq} + y_{Fe} y_{Cr} y_C L_{Fe, Cr, C}^{liq}. \quad (7)$$

В таблице 2 приведены значения термодинамических функций аустенита и карбидных фаз системы Fe–Cr–C по данным [39].

Химические потенциалы компонентов в аустените в модели Хиллберта – Стаффансона находятся по формулам:

$$\mu_{Fe}^\gamma = G_m + (1 - y_{Fe}) \frac{\partial G_m}{\partial y_{Fe}} + (1 - y_{Va}) \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}} = G_m - y_{Cr} \frac{\partial G_m}{\partial y_{Cr}} - y_C \frac{\partial G_m}{\partial y_C}; \quad (8)$$

$$\mu_{Cr}^\gamma = G_m + (1 - y_{Cr}) \frac{\partial G_m}{\partial y_{Cr}} + (1 - y_{Va}) \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}} = G_m + (1 - y_{Cr}) \frac{\partial G_m}{\partial y_{Cr}} - y_C \frac{\partial G_m}{\partial y_C}; \quad (9)$$

$$\mu_C^\gamma = \frac{\partial G_m}{\partial y_C}, \quad (10)$$

а химические потенциалы чистых карбидов  $Fe_a C_c$  и  $Cr_a C_c$  в смешанном карбиде  $(Fe_{y_{Fe}} Cr_{y_{Cr}})_a C_c$

$$\mu_{Fe_a C_c}^{(Fe, Cr)_a C_c} = G_m + (1 - y_{Fe}) \frac{\partial G_m}{\partial y_{Fe}} = G_m - y_{Cr} \frac{\partial G_m}{\partial y_{Cr}}; \quad (11)$$

$$\mu_{Cr_a C_c}^{(Fe, Cr)_a C_c} = G_m + (1 - y_{Cr}) \frac{\partial G_m}{\partial y_{Cr}}. \quad (12)$$

Рассматриваемые нами сплавы при температурах нагрева под закалку находятся в области равновесия аустенита с одной или двумя карбидными фазами [ $M_3C = (Fe, Cr)_3C$ ,  $M_7C_3 = (Cr, Fe)_7C_3$ ,  $M_{23}C_6 = (Cr, Fe)_{23}C_6$ ] или в однофазной аустенитной области.

Таблица 2 — Термодинамические параметры фаз системы Fe–Cr–C по [39]

(все значения приведены в Дж/моль одной формульной единицы)

## Аустенит (FCC):

$$a = c = 1$$

$${}^0G_{Cr:C}^{FCC} - H_{Cr}^{SER} - H_C^{SER} = +1200 - 1.94T + GH_{Cr}^{SER} + GH_{CC}^{SER};$$

$${}^0G_{Fe:C}^{FCC} - H_{Fe}^{SER} - H_C^{SER} = +77207 - 15.877T + G_{Fe}^{FCC} + GH_{CC}^{SER};$$

$${}^0G_{Cr:Va}^{FCC} - H_{Cr}^{SER} = +GH_{Cr}^{SER} + 7284 + 0.163T;$$

$${}^0G_{Fe:Va}^{FCC} - H_{Fe}^{SER} = +G_{Fe}^{FCC};$$

$$L_{Cr,Fe:C}^{FCC} = -74319 + 3.2353T;$$

$$L_{Cr:C, Va}^{FCC} = -11977 + 6.8194T;$$

$$L_{Fe:C, Va}^{FCC} = -34671;$$

$$L_{Cr, Fe: Va}^{FCC} = +10833 - 7.477T + 1410(y_{Cr} - y_{Fe});$$

$$T_C^{FCC} = -201y_{Fe}(y_{Va} + y_C) - 1109y_{Cr}y_{Va};$$

$$\beta^{FCC} = -2.1y_{Fe}(y_{Va} + y_C) - 2.46y_{Cr}y_{Va}.$$

## Цементит (CEMENTITE):

$$a = 3; c = 1;$$

$${}^0G_{Cr:C}^{CEM} - 3H_{Cr}^{SER} - H_C^{SER} = -48000 - 9.2888T + 3GH_{Cr}^{SER} + GH_{CC}^{SER};$$

$${}^0G_{Fe:C}^{CEM} - 3H_{Fe}^{SER} - H_C^{SER} = G_{Fe}^{CEM};$$

$$L_{Cr, Fe:C}^{CEM} = +25278 - 17.5T.$$

Карбид  $M_7C_3$ :

$$a = 7; c = 3;$$

$${}^0G_{Cr:C}^{M7C3} - 7H_{Cr}^{SER} - 3H_C^{SER} = -201690 + 1103.128T - 190.177T \ln T - 0.0578207T^2;$$

$${}^0G_{Fe:C}^{M7C3} - 7H_{Cr}^{SER} - 3H_C^{SER} = +75000 - 48.2168T + 7GH_{Fe}^{SER} + 3GH_{CC}^{SER};$$

$$L_{Cr, Fe:C}^{M7C3} = -4520 - 10T.$$

## Продолжение таблицы

Карбид  $M_{23}C_6$ :

$$a_1 = 20; a_2 = 3; c = 6;$$

$${}^0G_{Fe:Fe:C}^{M_{23}C_6} - 20H_{Fe}^{SER} - 3H_{Fe}^{SER} - 6H_C^{SER} = +G_{Fe}^{M_{23}C_6};$$

$${}^0G_{Fe:Cr:C}^{M_{23}C_6} - 20H_{Fe}^{SER} - 3H_{Cr}^{SER} - 6H_C^{SER} = +0.8695652G_{Fe}^{M_{23}C_6} + 0.1304348G_{Cr}^{M_{23}C_6};$$

$${}^0G_{Cr:Fe:C}^{M_{23}C_6} - 20H_{Cr}^{SER} - 3H_{Fe}^{SER} - 6H_C^{SER} = +0.8695652G_{Cr}^{M_{23}C_6} + 0.1304348G_{Fe}^{M_{23}C_6};$$

$${}^0G_{Cr:Cr:C}^{M_{23}C_6} - 20H_{Cr}^{SER} - 3H_{Cr}^{SER} - 6H_C^{SER} = +G_{Cr}^{M_{23}C_6};$$

$$L_{Cr,Fe:Cr:C}^{M_{23}C_6} = -205342 + 141.6667T;$$

$$L_{Cr,Fe:Fe:C}^{M_{23}C_6} = -205342 + 141.6667T.$$

Общие параметры:

$$GH_{CC}^{SER} = -17368.441 + 170.73T - 24.3T \ln T - 4.723 \cdot 10^{-4} T^2 + 2562600T^{-1} - 2.643 \cdot 10^8 T^{-2} + 1.2 \cdot 10^{10} T^{-3};$$

$$GH_{Cr}^{SER} = -8856.94 + 157.48T - 26.908T \ln T + 1.89435 \cdot 10^{-3} T^2 - 1.47721 \cdot 10^{-6} T^3 + 139250T^{-1} \quad (298.15 < T < 2180.00);$$

$$GH_{Cr}^{SER} = -34869.344 + 344.18T - 50T \ln T - 2.88526 \cdot 10^{32} T^{-9} \quad (2180.00 < T < 6000.00);$$

$$GH_{Fe}^{SER} = +1225.7 + 124.134T - 23.5143T \ln T - 0.00439752T^2 - 5.8927 \cdot 10^{-8} T^3 + 77359T^{-1} \quad (298.15 < T < 1811.00);$$

$$GH_{Fe}^{SER} = -25383.581 + 299.31255T - 46T \ln T + 2.29603 \cdot 10^{31} T^{-9} \quad (1811.00 < T < 6000.00);$$

$$G_{Fe}^{CEM} = -10745 + 706.04T - 120.6T \ln T;$$

$$G_{Fe}^{FCC} = +GH_{Fe}^{SER} - 1462.4 + 8.282T - 1.15T \ln T + 6.4 \cdot 10^{-4} T^2 \quad (298.15 < T < 1811.00);$$

$$G_{Fe}^{FCC} = -27098.266 + 300.25256T - 46T \ln T + 2.78854 \cdot 10^{31} T^{-9} \quad (1811.00 < T < 6000.00);$$

$$G_{Fe}^{M_{23}C_6} = +7.666667G_{Fe}^{CEM} - 1.666667GH_{CC}^{SER} + 66920 - 40T;$$

$$G_{Cr}^{M_{23}C_6} = -521983 + 3622.24T - 620.965T \ln T - 0.126431T^2.$$

## Окончание таблицы

Энергия магнитного упорядочения:

$${}^{mo}G_m = RT \ln(\beta + 1) f(\tau);$$

$$\tau = \frac{T}{T_C};$$

$$f(\tau) = 1 - \frac{1}{A} \left[ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{479} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \left( \frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] \quad (\tau < 1);$$

$$f(\tau) = -\frac{1}{A} \left( \frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) \quad (\tau > 1);$$

$$A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left( \frac{1}{p} - 1 \right);$$

$p = 0,28$  (для фаз с ГЦК-решёткой);

$p = 0,4$  (для фаз с ОЦК-решёткой).

Для расчёта равновесного фазового состава в условиях равновесия аустенита ( $\gamma$ ) и карбида  $M_aC_c$  ( $K$ ), необходимо решить систему уравнений, отражающих равенства химических потенциалов компонентов в обеих фазах:

$$\begin{cases} a\mu_{Fe}^{\gamma} + c\mu_C^{\gamma} = \mu_{Fe_aC_c}^{(Fe,Cr)_aC_c}; \\ a\mu_{Cr}^{\gamma} + c\mu_C^{\gamma} = \mu_{Cr_aC_c}^{(Fe,Cr)_aC_c}. \end{cases} \quad (13)$$

При фиксированной температуре в этой системе уравнений содержится три неизвестных величины ( $y_{Cr}^{\gamma}$ ,  $y_C^{\gamma}$  и  $y_{Cr}^{(Fe,Cr)_aC_c}$ ) и, задав одну из них, можно найти две другие. Если же необходимо найти состав фаз в двух- или трёхфазном сплаве известного состава  $x_{Cr}$ ,  $x_C$  (то есть провести коноду через его фигуративную точку), то систему необходимо дополнить третьим уравнением, отражающим баланс числа атомов по правилу рычага:

$$\begin{cases} a\mu_{Fe}^{\gamma} + c\mu_C^{\gamma} = \mu_{Fe_aC_c}^{(Fe,Cr)_aC_c}; \\ a\mu_{Cr}^{\gamma} + c\mu_C^{\gamma} = \mu_{Cr_aC_c}^{(Fe,Cr)_aC_c}; \\ (x_{Cr}^{(Fe,Cr)_aC_c} - x_{Cr}) \cdot (x_C^{(Fe,Cr)_aC_c} - x_C^{\gamma}) = (x_{Cr}^{(Fe,Cr)_aC_c} - x_{Cr}^{\gamma}) \cdot (x_C^{(Fe,Cr)_aC_c} - x_C). \end{cases} \quad (14)$$

Решение подобных систем нелинейных уравнений осуществляется численно, обычно методом Ньютона – Рэфсона [46, 47].

Для расчёта равновесного состава фазового состава сплавов в нашей работе была создана специальная компьютерная программа, алгоритм работы которой следующий. Программа находит путём численного решения систем уравнений типа (14) все потенциально возможные варианты двух- и трёхфазных равновесий аустенит–карбид(ы) для данного сплава и затем определяет количества фаз  $f$ : для двухфазных равновесий по формулам

$$f^{(1)} = \frac{x_{Cr}^{(2)} - x_{Cr}}{x_{Cr}^{(2)} - x_{Cr}^{(1)}}; \quad (15)$$

$$f^{(2)} = 1 - f^{(1)}, \quad (16)$$

а для трёхфазных — по формулам

$$f^{(1)} = \frac{(x_{Cr} - x_{Cr}^{(3)}) \cdot (x_C^{(2)} - x_C^{(3)}) - (x_{Cr}^{(2)} - x_{Cr}^{(3)}) \cdot (x_C - x_C^{(3)})}{(x_{Cr}^{(1)} - x_{Cr}^{(3)}) \cdot (x_C^{(2)} - x_C^{(3)}) - (x_{Cr}^{(2)} - x_{Cr}^{(3)}) \cdot (x_C^{(1)} - x_C^{(3)})}; \quad (17)$$

$$f^{(2)} = \frac{(x_{Cr}^{(1)} - x_{Cr}^{(3)}) \cdot (x_C - x_C^{(3)}) - (x_{Cr} - x_{Cr}^{(3)}) \cdot (x_C^{(1)} - x_C^{(3)})}{(x_{Cr}^{(1)} - x_{Cr}^{(3)}) \cdot (x_C^{(2)} - x_C^{(3)}) - (x_{Cr}^{(2)} - x_{Cr}^{(3)}) \cdot (x_C^{(1)} - x_C^{(3)})}; \quad (18)$$

$$f^{(3)} = 1 - f^{(1)} - f^{(2)}, \quad (19)$$

где верхний индекс указывает номер фазы. В случае, если для какого-либо из равновесий доля хотя бы одной из фаз оказывается меньше нуля, что в действительности означает, что фигуративная точка сплава лежит вне данной области диаграммы состояния, то такое равновесие в дальнейшем не рассматривается. Для всех остальных вариантов фазовых равновесий рассчитывается полная свободная энергия одного моля сплава как сумма произведений долей всех фаз на их молярные свободные энергии (молярная свободная энергия аустенита равна  $\frac{G_m}{1 + y_C^y}$ , а

карбидов  $\frac{G_m}{a + c}$ ). Наконец, в качестве стабильного выбирается то равновесие, для

которого эта полная свободная энергия оказывалась минимальной.

Для иллюстрации на рисунке 7 приведены рассчитанные тройные разрезы системы Fe–Cr–C при температурах 900, 1000, 1100 и 1200 °C. На этом же рисунке для сравнения показаны фигуративные точки, отвечающие среднему марочному составу некоторых распространённых сталей.

На рисунке 8 представлено сравнение рассчитанного разреза с использованием данных Б. Ли [39] с разрезом, представленным в работе Качуриной О.И. [36], при 1000°C. Видно, что согласие их довольно хорошее.

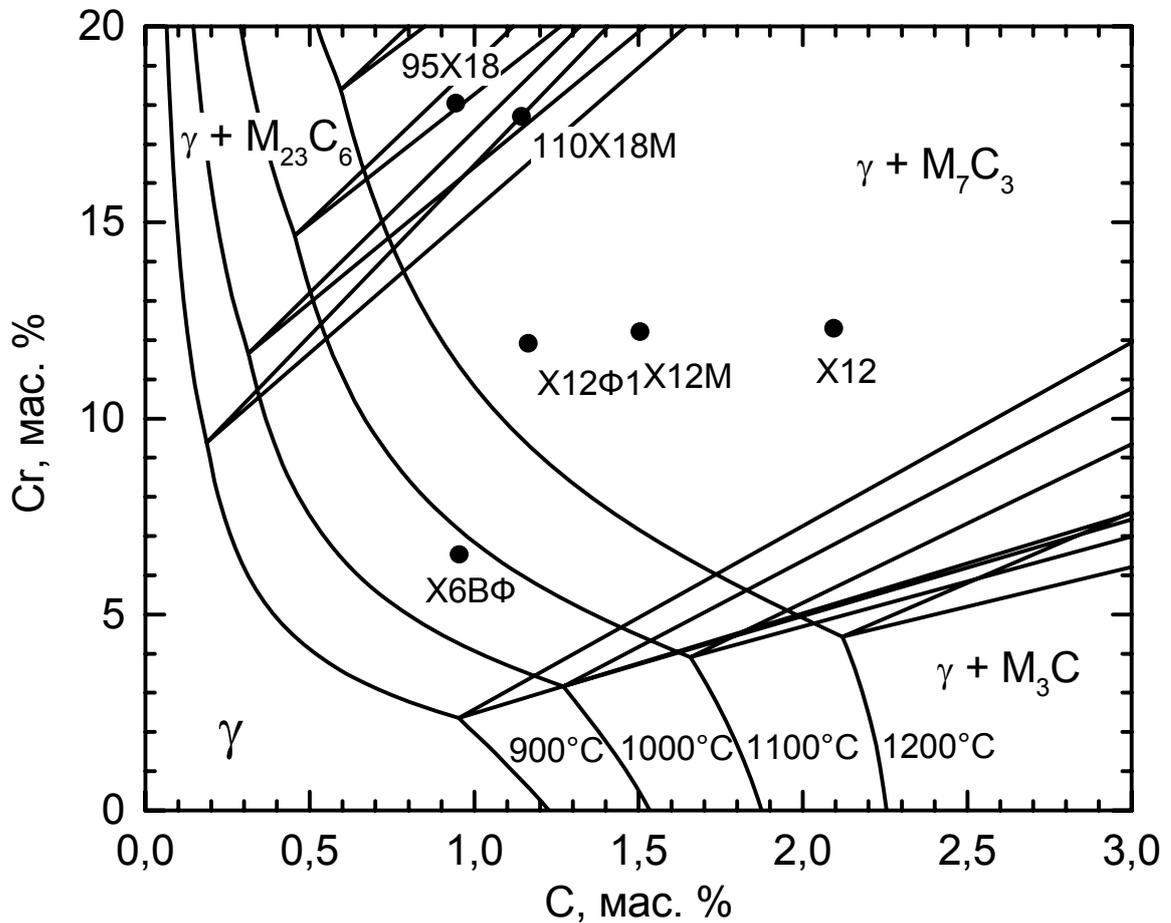


Рисунок 7 — Тройные разрезы системы Fe–Cr–C при 900, 1000, 1100 и 1200°C, рассчитанные согласно [39]

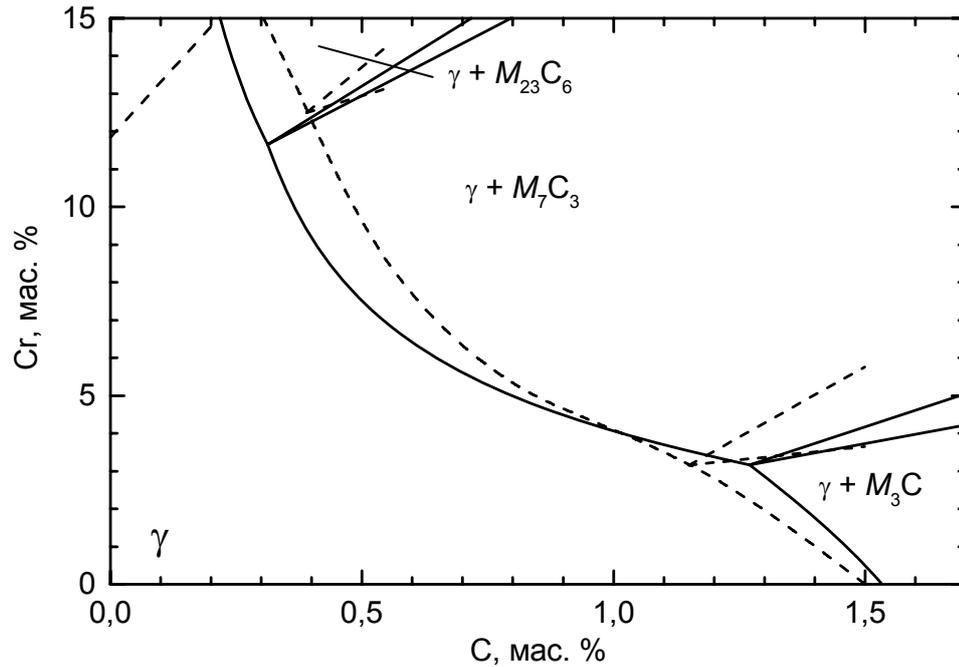


Рисунок 8 — Тройные разрезы системы Fe–Cr–C при 1000°C.

Сплошные линии — рассчитанные по [39], пунктирные линии — по [36]

## 2.2 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА МАРТЕНСИТНОЙ ТОЧКИ И КОЛИЧЕСТВА ОСТАТОЧНОГО АУСТЕНИТА

Таким образом, разработанная компьютерная программа позволяет рассчитать равновесное содержание хрома и углерода в аустените при температуре нагрева под закалку. В ходе последующего закалочного охлаждения этот аустенит претерпевает превращение в мартенсит. Если закалочное охлаждение проведено достаточно быстро, чтобы предотвратить выделение вторичных карбидов, то структура сплава после закалки будет состоять из мартенсита и остаточного аустенита, имеющих тот же состав, что и аустенит при температуре нагрева, а также нерастворённых при нагреве карбидов. Чтобы определить количество мартенсита и остаточного аустенита после закалки, необходимо знать положение мартенситной точки.

В литературе имеются большое количество формул для расчёта мартенситной точки, примеры которых приведены ниже ( $M_s$  здесь выражается в градусах Цельсия, а концентрации элементов в аустените — в массовых процентах; приводятся слагаемые только для хрома и углерода):

$$M_s = 520 - 320 \cdot C - 30 \cdot Cr \quad [48]; \quad (20a)$$

$$M_s = 539 - 423 \cdot C - 12,1 \cdot Cr \quad [49]; \quad (20б)$$

$$M_s = 512 - 453 \cdot C + 217 \cdot C^2 + 15 \cdot Cr - 67,6 \cdot C \cdot Cr \quad [49]; \quad (20в)$$

$$M_s = 561 - 474 \cdot C - 17 \cdot Cr \quad [50]; \quad (20г)$$

$$M_s = 513,9 \cdot (1 - 0,620 \cdot C) \cdot (1 - 0,070 \cdot Cr) - 18 \quad [51] \quad (20д)$$

$$M_s = 499 - 317 \cdot C - 27,8 \cdot Cr \quad [52]; \quad (20е)$$

$$M_s = 499 - 333 \cdot C - 27,8 \cdot Cr \quad [53]; \quad (20ж)$$

$$M_s = 538 - 361 \cdot C - 38,9 \cdot Cr \quad [54]; \quad (20з)$$

$$M_s = 499 - 300 \cdot C - 22,2 \cdot Cr \quad [55]; \quad (20и)$$

$$M_s = 560,5 - 407,3 \cdot C - 19,8 \cdot Cr \quad [56]; \quad (20к)$$

$$M_s = 531 - 391,2 \cdot C - 16,2 \cdot Cr \quad [57]; \quad (20л)$$

$$M_s = 520 - (360 - C) \cdot C - 22 \cdot Cr \quad [58, \text{с. } 101]; \quad (20м)$$

$$M_s = 487,4 - 286,3 \cdot C - 27,9 \cdot Cr \quad [59]. \quad (20н)$$

Проведённое сравнение результатов расчёта по формулам (20а–н) с экспериментальными данными о мартенситных точках сплавов с содержанием углерода ~0,5% и ~1,0% [60] показало, что они существенно расходятся с экспериментом. По-видимому, это обусловлено тем, что почти все формулы, будучи чисто эмпирическими, подбирались для сталей со сравнительно невысокими содержаниями углерода и хрома. Поэтому нами была предпринята попытка получить более точную формулу для расчёта мартенситной точки, которая была бы применима в более широкой области концентраций.

Систематические данные о совместном влиянии углерода и хрома на положение точки  $M_s$  имеются в [61, с. 142]. При фиксированной концентрации углерода в аустените  $C$  точка  $M_s$  зависит от концентрации хрома линейно:  $M_s = M_s^0 - a_{Cr} \cdot Cr$ , однако с ростом концентрации углерода эта зависимость усиливается. Значения коэффициентов  $M_s^0$  и  $a_{Cr}$ , определённые на основании данных

[61], приведены на рисунке 9. По этим данным, оба коэффициента линейно зависят от содержания углерода:

$$M_s^0 = 238 - 245 C; \quad (21a)$$

$$a_{Cr} = 24,2 C - 3,5. \quad (21б)$$

Данные [61] были дополнены данными о мартенситных точках железо-хром-углеродистого аустенита, приведёнными в [60], и положениями мартенситных точек ледебуритных сталей. Хотя результатов прямых измерений положения  $M_s$  в таких сталях имеется сравнительно немного, но в литературе есть сведения о количестве остаточного аустенита в зависимости от температуры нагрева под закалку. По мере повышения этой температуры количество остаточного аустенита в стали непрерывно увеличивается и очевидно, что в тот момент, когда оно впервые приближается к 100 %, мартенситная точка стали достигает комнатной температуры. По данным, приведённым в [7, 60], мы находили самые низкие температуры, при закалке от которых количество остаточного аустенита в той или иной стали составляло около 100 % и, оценив состав аустенита при соответствующей температуре нагрева, получали таким образом ряд дополнительных точек для построения зависимости  $M_s$  от содержания углерода и хрома. Анализ всех собранных таким образом данные о положении  $M_s$  в сталях с высоким содержанием углерода и хрома (они приведены на рисунке 10) потребовал некоторой корректировки соотношений (21a, б):

$$M_s^0 = 475 - 275 C; \quad (22a)$$

$$a_{Cr} = 10 C + 12; \quad (22б)$$

эти зависимости показаны в виде сплошных линий на рисунке 9.

Полученная эмпирическая формула для мартенситной точки сплавов с высоким содержанием хрома и углерода тогда имеет вид

$$M_s = 475 - 275 \cdot C - 12 \cdot Cr - 10 \cdot C \cdot Cr, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (23)$$

На рисунке 10 показано сравнение экспериментальных  $M_s$  с рассчитанными по формуле (23). Видно, что предлагаемая формула даёт хорошо согласующиеся с экспериментом результаты.

Нараствание количества мартенсита с понижением температуры ниже мартенситной точки обычно описывают уравнением Койстинена – Марбургера [66]:

$$f_M = 1 - \exp(-0,011 \cdot (M_s - T)). \quad (24)$$

Если принять температуру  $T$  равной комнатной ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ), то количество остаточного аустенита будет равно

$$f_{\text{Аост}} = \exp(-0,011 \cdot (M_s - T_{\text{охл}})). \quad (25)$$

Однако уравнение (24) было получено для конструкционных сталей с невысоким содержанием легирующих элементов, поэтому его применимость для высокохромистых сплавов требует дополнительной проверки.

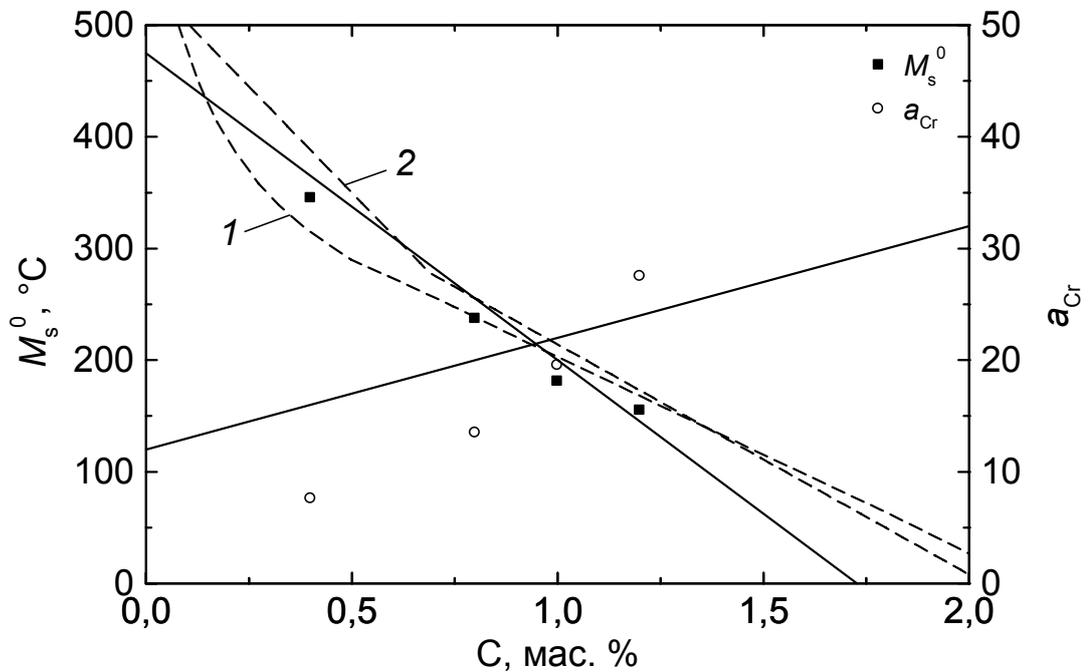


Рисунок 9 — Зависимость параметров  $M_s^0$  и  $a_{Cr}$  от концентрации углерода; точки — по экспериментальным данным [61]; сплошные линии — расчёт по уравнениям (22a, б); пунктирные линии — положение мартенситной точки сплавов Fe–C по [61, рис. IV.48] (1) и [65, с. 35] (2)

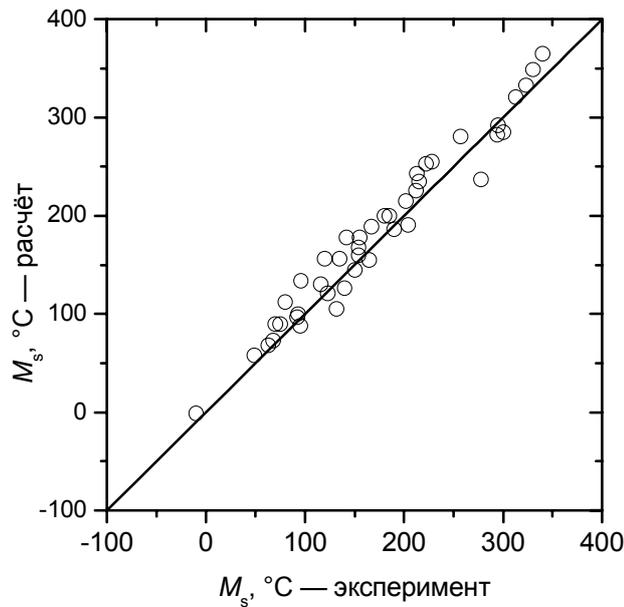


Рисунок 10 — Сравнение экспериментальных значений  $M_s$  разных авторов [7, 60 — 64] с рассчитанными по формуле (23)

Если переписать уравнение (25) в виде

$$-\ln f_{\text{Аост}} = 0,011 \cdot (M_s - 20), \quad (26)$$

то оно превращается в уравнение прямой, проходящей через начало координат. На рисунке 11 приведена зависимость  $-\ln f_{\text{Аост}}$  от  $(M_s - 20)$  для нескольких высокохромистых инструментальных сталей, для которых в литературе имеются данные одновременно о положении мартенситной точки и количестве остаточного аустенита после закалки от различных температур. Видно, что, несмотря на заметный разброс точек, эти данные удовлетворительно описываются уравнением Койстинена–Марбургера (25), что подтверждает возможность его использования для описания мартенситного превращения в таких сплавах.

Это обстоятельство, в свою очередь, позволяет оценивать положение мартенситной точки в тех случаях, когда известно лишь количество остаточного аустенита:

$$M_s = \frac{-\ln f_{\text{Аост}}}{0,011} + 20. \quad (27)$$

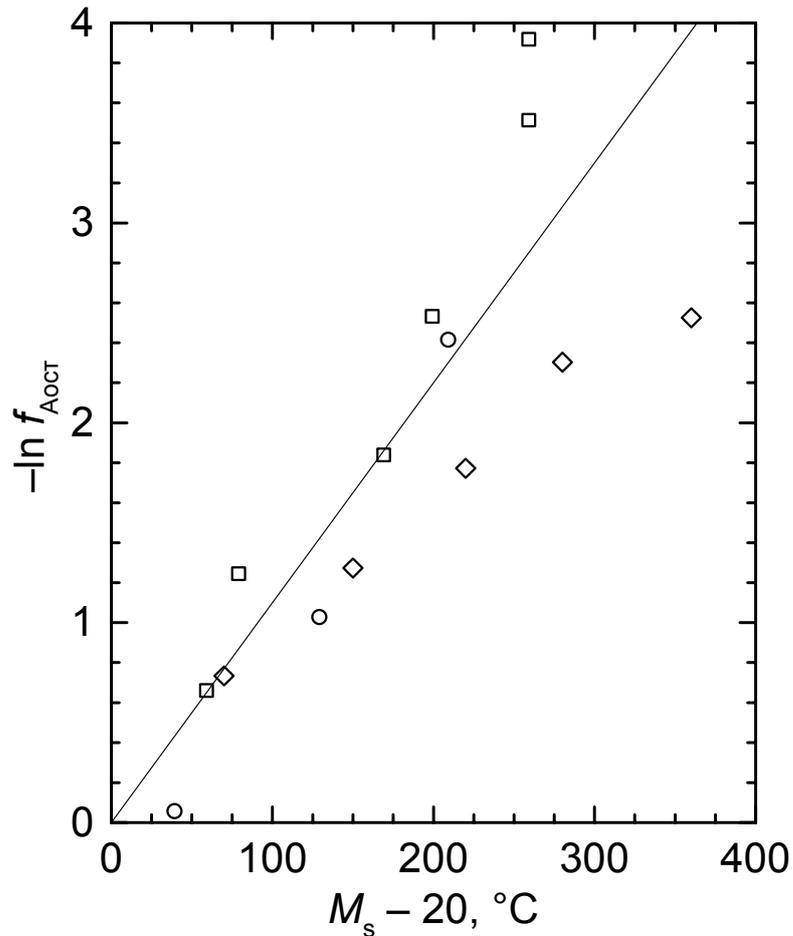


Рисунок 11 — Зависимость  $-\ln f_{\text{Aост}}$  от  $(M_s - 20)$ . Экспериментальные данные:

- — данные [67] для стали X6BF; ◇ — данные [67] для стали X12F1;
- — данные [68] для стали X12MF. Прямая соответствует уравнению (26)

### 2.3 АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО ТВЕРДОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ И МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ОБЩЕЙ ТВЕРДОСТИ СПЛАВОВ

Твёрдость закалённого сплава зависит от количества и твёрдости всех входящих в его состав фаз. Приблизительно эту зависимость можно считать аддитивной: твёрдость сплава  $H$  есть сумма (микро)твёрдостей всех фаз, умноженных на их объёмные доли:

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

где  $H_M$ ,  $H_A$  и  $H_K$  — микротвёрдости мартенсита, остаточного аустенита и карбидов, а  $f_M$ ,  $f_A$  и  $f_K$  — доли этих фаз ( $f_M + f_A = 1 - f_K$ ).

**Твёрдость мартенсита.** Твёрдость мартенсита определяется в основном содержанием в нём углерода и слабо меняется при легировании. Как показано на рисунке 12, график зависимости максимальной твёрдости (по Роквеллу) закалённой стали от содержания углерода [61] хорошо описывается следующей аппроксимационной формулой:

$$HRC = \frac{139\sqrt{C}}{1 + 1,18C - 0,14C^2}. \quad (29)$$

Формула (29) даёт значение  $HRC = 0$  при нулевом содержании углерода. В то же время микротвёрдость мартенсита ступени IV в чистом железе составляет  $247 \text{ кг/мм}^2$  ( $2423 \text{ МПа}$ ) [69], что соответствует  $HRC 21,2$ , поэтому формула (29) применима лишь при  $C \gtrsim 0,05$ . Для наших целей этого вполне достаточно, поскольку содержание углерода в аустените ледебуритных сталей не бывает слишком низким.

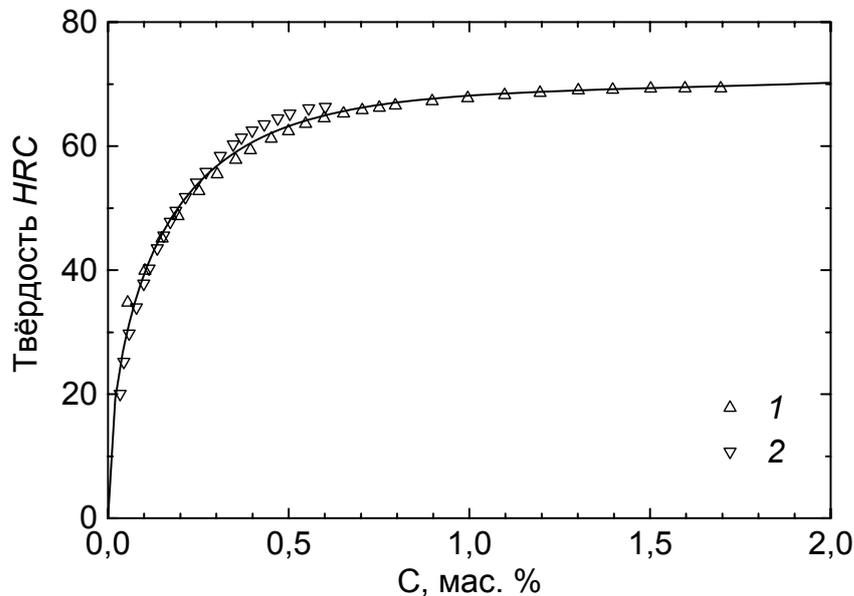


Рисунок 12 — Зависимость твёрдости мартенсита от содержания в нём углерода.

1 — данные [61, рис. VI.15]; 2 — данные [61, рис. VI.16];

линия — расчёт по уравнению (29)

**Твёрдость остаточного аустенита.** Систематических данных о зависимости твёрдости аустенита от содержания в нём углерода и хрома в литературе нам найти не удалось. В работе [70] микротвёрдость аустенита стали 121Г2 определена в  $200 \text{ кг/мм}^2$  (1960 МПа). Такую же твёрдость имел аустенит стали 115Г12 [71].

Поэтому для расчёта твёрдости аустенита были использованы данные о прочностных свойствах аустенита с учётом известной связью между твёрдостью и пределом прочности, которая для аустенитных сталей описывается соотношением [72]

$$\sigma_B = 0,45 \cdot HB . \quad (30)$$

При тех низких значениях микротвёрдости (твёрдости по Виккерсу), которые характерны для аустенита (менее 3000 МПа), её значения практически совпадают с твёрдостью по Бринеллю  $HB$  [73].

В книге Ф. Пикеринга [74] приводятся следующие эмпирические формулы для пределов текучести и прочности (в МПа) аустенитных коррозионностойких сталей:

$$\sigma_{0,2} = 67,8 + 354 \cdot C + 3,7 \cdot Cr + 7,084 \cdot D^{-1/2} ; \quad (31)$$

$$\sigma_B = 447 + 539 \cdot C , \quad (32)$$

где концентрации выражены в массовых процентах, а размер зерна  $D$  — в мм (слагаемые, отражающие влияние других легирующих элементов, опущены). В формуле для  $\sigma_B$  отсутствует слагаемое, описывающее влияние хрома, однако для других легирующих элементов соответствующие слагаемые в 1,4...1,9 раз больше, чем в формуле для  $\sigma_{0,2}$ ; в среднем они различаются в 1,6 раза. Если принять, что прирост  $\sigma_B$  при легировании хромом составляет  $(3,7 \cdot 1,6 =) 5,92 \cdot Cr$ , то с учётом (30) твёрдость аустенита будет равна

$$H = 993 + 1200 \cdot C + 13,2 \cdot Cr , \text{ МПа} . \quad (33)$$

Для концентрации углерода 1,2 мас. % это даст  $H = 2433$  МПа ( $248 \text{ кг/мм}^2$ ), что не очень сильно отличается от данных М.Е.Блантера [70].

В справочнике [75] приводится график зависимости прироста предела текучести аустенитных коррозионностойких хромоникелевых сталей от содержания

углерода. При увеличении его от 0 до 0,4 мас. % предел текучести возрастает примерно на 160 МПа, откуда можно найти, что  $\Delta\sigma_{0,2} \approx 400 \cdot C$ . Если принять, что предел прочности меняется так же, и учесть, что для сталей типа 12X18Н9 он составляет около 600 МПа [76], то по формуле (30) получим

$$H = 1240 + 890 \cdot C, \text{ МПа.} \quad (34)$$

При 1,2 мас. % углерода  $H = 2308$  МПа (235 кг/мм<sup>2</sup>).

В книге [77] приводятся данные о свойствах закалённой стали Гадфильда Г13 с различным содержанием углерода. Их можно довольно хорошо описать линейной зависимостью  $\sigma_b = 343 + 349 \cdot C$ , а значит,

$$H = 763 + 770 \cdot C, \text{ МПа.} \quad (35)$$

При 1,2 мас. %С это соотношение даёт  $H = 1687$  МПа (172 кг/мм<sup>2</sup>).

В справочнике [78] на с. 46 приводятся пределы текучести и прочности стали 0Х23Н28М2Т:  $\sigma_{0,2} = 25$ ;  $\sigma_b = 55$  кг/мм<sup>2</sup>; свойства сталей близкого состава, приводимые на с. 158, имеют почти такие же значения. Там же на с. 164 приводятся прочностные свойства стали 4Х18Н25С2, отличающейся от предыдущей главным образом более высоким содержанием углерода:  $\sigma_{0,2} = 35$ ;  $\sigma_b = 65$  кг/мм<sup>2</sup>. Отсюда получается  $\sigma_b = 540 + 250 \cdot C$  и

$$H = 1200 + 550 \cdot C, \text{ МПа.} \quad (36)$$

При 1,2 мас. %С получаем  $H = 1860$  МПа (190 кг/мм<sup>2</sup>).

Наконец, в уже упоминавшейся работе [71] приводятся значения микротвёрдости аустенита сталей 115Г12 и 120Г12Х5: 200 и 235 кг/мм<sup>2</sup> соответственно. Отсюда легко найти

$$\Delta H = 70 \cdot Cr, \text{ МПа.} \quad (37)$$

Таким образом, можно считать, что воздействие добавок хрома на твердость аустенита мало, а, следовательно, основное влияние оказывает содержание углерода.

На рисунке 13 формулы (33)–(37) сравниваются друг с другом; можно видеть, что различие между ними хотя и заметно, но не чрезмерно велико. В итоге

мы приняли следующую усреднённую концентрационную зависимость твёрдости аустенита:

$$H = 1000 + 800 \cdot C, \text{ МПа}; \quad (38)$$

при 1,2%С эта формула даёт правильное значение  $H = 1960$  МПа [70, 71].

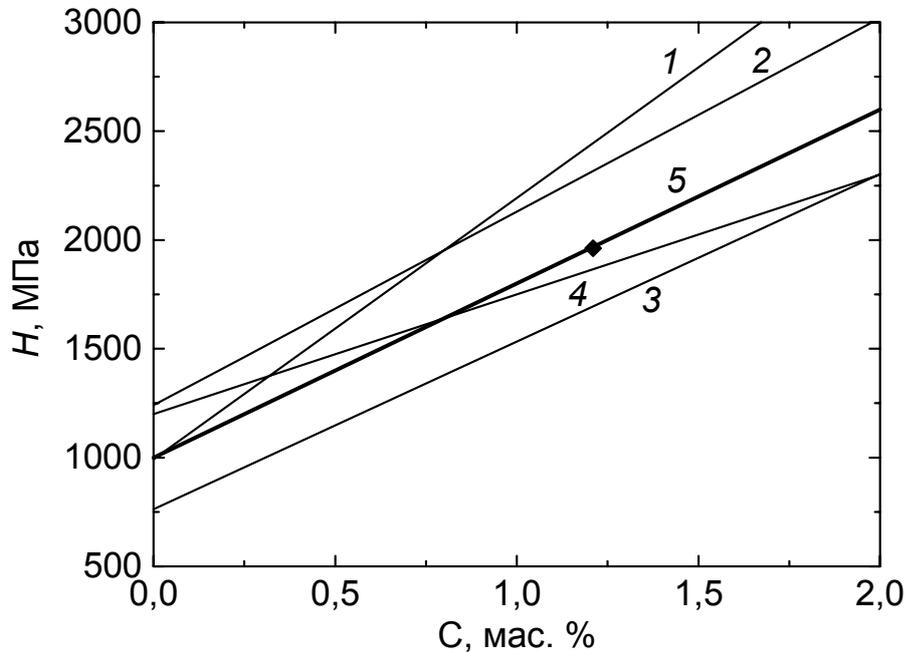


Рисунок 13 — Зависимости твёрдости аустенита от содержания углерода, рассчитанные по формулам: 1 — (33); 2 — (34); 3 — (35); 4 — (36); 5 — (38).

Точка — микротвёрдость аустенита стали 121Г2 по [70]

Хорошо известно, что из-за фазового наклёпа остаточный аустенит в стали имеет повышенную твёрдость. М.Е. Блантер [70] предлагает следующую зависимость твёрдости остаточного аустенита от степени мартенситного превращения  $f_M$ :

$$H = \frac{H_0}{1 - a \cdot f_M}, \quad (39)$$

где  $H_0$  — исходная твёрдость аустенита, а значение коэффициента  $a$ , определённое в [70] по экспериментальным данным для стали 121Г2 [79], равно 0,6. В нашем случае следует учесть, что доля аустенита в структуре перед началом мартенситного превращения меньше единицы из-за присутствия нерастворённых карбидов. Окончательная формула для микротвёрдости остаточного аустенита выглядит тогда следующим образом:

$$H_A = \frac{1000 + 800 \cdot C}{1 - 0,6f_M}, \text{ МПа.} \quad (40)$$

**Твёрдость карбидов.** В высокохромистых сплавах возможно образование трёх карбидных фаз:  $M_3C$ ,  $M_7C_3$  и  $M_{23}C_6$ , хотя в большинстве промышленных штамповых сталей и износостойких чугунов основным карбидом является наиболее твёрдый гексагональный  $M_7C_3$ .

В монографии [17] указывается, что микротвёрдость карбида  $M_7C_3$  в белом чугуне, содержащем 2,49 мас. %С и 12,1 мас. %Сr, закалённом на максимальную твёрдость (то есть от 950°C [80]), на 4 ГПа ниже твёрдости карбида  $Cr_7C_3$ , составляющей, по данным [81], 21 ГПа вдоль гексагональной оси и 15 ГПа поперёк неё. Термодинамические расчёты показывают, что при 950 °С содержание хрома в карбиде такого чугуна составляет  $y_{Cr} = 0,509$ . Если для твёрдости чистого карбида хрома  $Cr_7C_3$  принять среднее значение  $(15 + 21)/2 = 18$  ГПа, то из этих данных получается следующая формула для микротвёрдости смешанного карбида  $(Cr, Fe)_7C_3$ :

$$H_{M_7C_3} = 18 - 8 \cdot y_{Fe} = 10 + 8 \cdot y_{Cr}, \text{ ГПа.} \quad (41)$$

Микротвёрдость карбида  $Cr_{23}C_6$ , по данным той же работы [81], составляет 15 ГПа. Концентрационную зависимость твёрдости смешанного карбида  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  за отсутствием экспериментальных данных условно примем такой же, как для  $(Cr, Fe)_7C_3$ :

$$H_{M_{23}C_6} = 15 - 8 \cdot y_{Fe} = 7 + 8 \cdot y_{Cr}, \text{ ГПа.} \quad (42)$$

Микротвёрдость цементита в низколегированных белых чугунах составляет 8,5...10,5 ГПа [82]. Поскольку количество цементита в рассматриваемых сплавах не бывает большим, мы не стали учитывать зависимость его твёрдости от концентрации, и приняли для твёрдости смешанного карбида  $(Fe, Cr)_3C$  постоянное среднее значение

$$H_{M_3C} = 9,5 \text{ ГПа.} \quad (43)$$

**Связь твёрдости по Роквеллу и Виккерсу.** Выше твёрдость всех фаз (кроме мартенсита) указана по шкале Виккерса (микротвёрдость). Именно твёрдость по Виккерсу, как размерную величину с ясным физическим смыслом, следует суммировать при нахождении интегральной твёрдости сплава по формуле (28). В то же время на практике твёрдость сплавов обычно определяют по шкале Роквелла, при вдавливании алмазного конуса. Таблицы, связывающие числа твёрдости Виккерса  $HV$  и Роквелла  $HRC$ , приводятся во многих справочных изданиях (например, [73, 83, 84]), однако они несколько различаются, в особенности в области больших значений. При этом связь чисел твёрдости согласно этим таблицам не описывается какой-либо простой, физически ясной зависимостью.

В то же время в литературе можно найти и иные таблицы перевода твёрдости. Так, в [85] были опубликована таблица и формулы для перевода чисел твёрдости, рекомендованные комитетом Американского общества испытания материалов (ASTM), которые отвечают зависимости

$$HV = \left( \frac{4897}{120 - HRC} \right)^2, \text{ МПа.} \quad (44)$$

В статье [86], посвящённой твёрдости карбидных фаз быстрорежущих сталей, приводится график линейной связи твёрдости по Роквеллу и диагонали отпечатка микротвёрдости, который соответствует зависимости

$$HV = \left( \frac{4861}{114,1 - HRC} \right)^2, \text{ МПа.} \quad (45)$$

Формулы такого вида кажутся гораздо более правдоподобными, поскольку естественно ожидать, что глубина проникновения конусообразного индентора при испытании по Роквеллу должна быть пропорциональна диагонали отпечатка четырёхгранной пирамиды при испытании по Виккерсу, сама же твёрдость  $HV$  по своему определению обратно пропорциональна квадрату этой диагонали.

Поэтому нами была подобрана для перевода твёрдости формула такого же вида, как (44) и (45), но в наибольшей степени отвечающая всем таблицам перевода:

$$HV = \left( \frac{4400}{110 - HRC} \right)^2, \text{ МПа}, \quad (46)$$

или

$$HRC = 110 - \frac{4400}{\sqrt{HV}}. \quad (47)$$

Она представлена на рисунке 14. Там же для сравнения приведены зависимости  $HRC$  от  $HV$  согласно [73, 83–86], а также экспериментальные данные о микротвёрдости мартенсита с разным содержанием углерода по [101], твёрдость которого по Роквеллу хорошо известна [61], и о твёрдости по Виккерсу и Роквеллу стали X12Ф1 после закалки от разных температур по [102]. Зависимость (47), как видно из рисунка 14, отвечает экспериментальным данным, и при больших значениях твёрдости близка к зависимости (45), которая, как указывал автор [86], наблюдалась вплоть до  $HRC$  78, что соответствует твёрдости твёрдых сплавов.

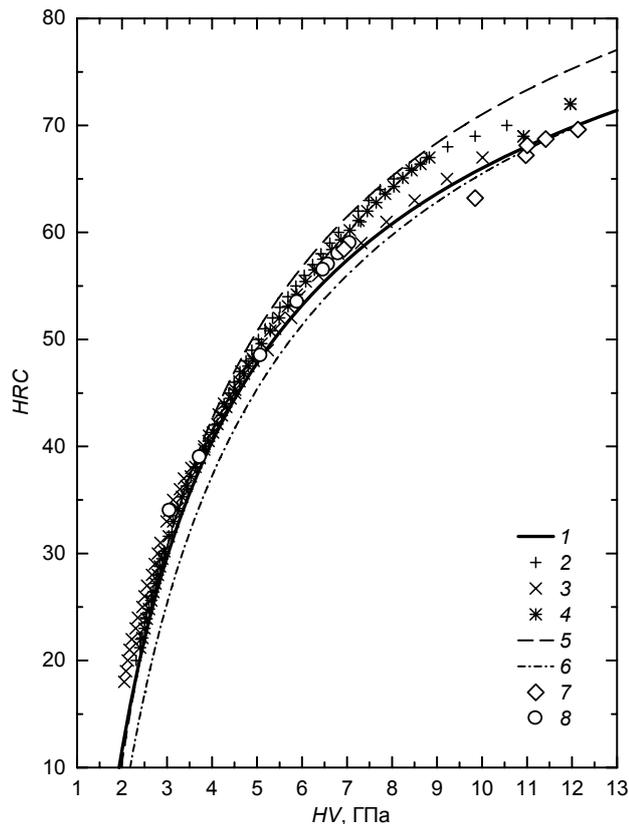


Рисунок 14 — Взаимосвязь твёрдости по Роквеллу  $HRC$  и Виккерсу  $HV$ :  
 1 — по принятой нами формуле (47); 2 — по [83]; 3 — по [84]; 4 — по [73];  
 5 — по [85]; 6 — по [86]; 7 — твёрдость мартенсита по [101] и [61];  
 8 — твёрдость закалённой стали X12Ф1 по [102]

## 2.4 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Разработана методика расчёта химического состава аустенита в высокохромистых сталях и чугунах в зависимости от температуры нагрева и химического состава сплава, основывающаяся на существующих термодинамических описаниях трёхкомпонентной системы Fe–Cr–C.

2. Разработана методика компьютерного расчёта коноды, проходящей через фигуративную точку тройного сплава в фазовой области  $\gamma$ -твёрдый раствор – карбидная фаза при данной температуре, определения типа карбида  $[(Cr, Fe)_{23}C_6, (Cr, Fe)_7C_3, (Fe, Cr)_3C]$ , и равновесного количества каждой из фаз.

3. На основе систематизации имеющихся экспериментальных данных получено выражение для расчёта положения мартенситной точки сплавов в зависимости от химического состава  $\gamma$ -фазы. Отличительной особенностью данного выражения является его применимость для сплавов с высоким содержанием хрома и углерода.

4. Разработана методика расчета твердости сплавов системы Fe–Cr–C после закалки в зависимости от температуры нагрева с учетом количественных закономерностей мартенситного превращения и индивидуальных твердостей фаз.

## **ГЛАВА 3. СРАВНЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ МОДЕЛИ**

Для проверки адекватности разработанной в главе 2 методики расчёта фазового состава и твёрдости закалённых сплавов было проведено сопоставление результатов расчёта с экспериментальными данными — как полученными автором работы, так и литературными.

### **3.1 СОБСТВЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ХРОМИСТЫМИ СПЛАВАМИ**

#### **3.1.1 Материалы и методика эксперимента**

В экспериментальных исследованиях была использована промышленная сталь X12 и несколько высокохромистых белых чугунов, содержащих 3...4 %C и 26 %Cr. Цилиндрические образцы были отлиты в песчано-глинистые формы. Состав сплавов, исследованных в работе, указан в таблице 3. Также был исследован часто применяемый в промышленности белый износостойкий чугун 300X28H2.

Образцы были аустенитизированы при различных температурах в лабораторных печах. Температура нагрева образцов составляла 850...1190 °C. На прогревание контейнера с образцом давалось 10 мин, после чего следовала выдержка в течение 30 мин. Для предотвращения окисления и обезуглероживания образцов их засыпали чугуновой стружкой или смесью древесного угля с шамотным порошком. Закалка производилась в солёную воду.

Микроструктурные исследования проводились при помощи оптического микроскопа Olympus GX51 с цифровой фотокамерой при увеличениях 50...1000 раз. Микрошлифы для микроструктурного анализа подвергались механической полировке и травлению в нитале (4 %-ном раствором азотной кислоты в этиловом спирте) или царской водке (смеси соляной и азотной кислот в объёмном соотношении 3 : 1). Было также проведено исследование протравленных микрошлифов

на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV при ускоряющем напряжении 20 кВ и увеличениях 50...5000 раз, в том числе в режиме микроанализа для определения химического состава карбидов и матрицы.

Таблица 3 — Химический состав сплавов

Сплав	Содержание элемента, мас. %						
	C	Cr	Ni	Mn	Si	S	P
390X28Г3	3,50	26,20	0,08	2,80	1,31	0,043	0,040
280X28Г2	3,03	26,50	0,86	1,60	1,23	0,031	0,015
300X28Н2*	2,50–3,00	25–30	1,5–2,0	0,5–1,0	0,7–1,4	до 0,10	до 0,08
X12	1,99	12,45	0,18	0,33	0,19	0,014	0,018

\* Согласно ТУ 26-06-1484–87 [82]

Твёрдость образцов определяли на твердомере Роквелла ТР-5014. На каждом образце проводилось по 5–6 измерений, данные которых усредняли.

Рентгеноструктурные исследования проводили на модернизированном дифрактометре ДРОН-4 в Fe  $K_{\alpha 1}$ -излучении в режиме сканирования с шагом  $0,02^\circ$  (по углу  $2\theta$ ) и экспозицией в каждой точке 5 с. Съёмка осуществлялась в интервале углов  $2\theta$  от  $54,5$  до  $60,0^\circ$ ; фиксировались максимумы интенсивности 111 аустенита и 110 мартенсита. Перед исследованием образцы подвергали сначала механической, а затем электрохимической полировке в растворе электролита следующего состава: 860 мл  $H_3PO_4$  + 50 г  $H_2SO_4$  + 100 г  $Cr_2O_3$ . При этом стравливали слой толщиной 0,1 мм, искаженный предварительной шлифовкой.

Доля остаточного аустенита рассчитывалась по формуле

$$f_A = 1 - \frac{1}{1 + 1,47 \cdot I_{111}^A / I_{110}^M}, \quad (48)$$

где  $I_{111}^A$  — интегральная интенсивность дифракционного максимума 111 аустенита,  $I_{110}$  — интенсивность максимума 110 мартенсита. Для определения величин  $I_{111}^A$  и  $I_{110}^M$  экспериментальный профиль рентгенограммы в интервале углов  $54,5...58,5^\circ$  описывали как суперпозицию двух гауссовых кривых, соответствующую-

щих линиям  $111_\gamma$  и  $110_\alpha$ , параметры которых подбирали так, чтобы обеспечить минимальное среднеквадратичное отклонение рассчитанного профиля от экспериментального (пример представлен на рисунке 15). Величины  $I_{111}^A$  и  $I_{110}^M$  определялись затем как интегральные интенсивности двух аппроксимированных кривых.

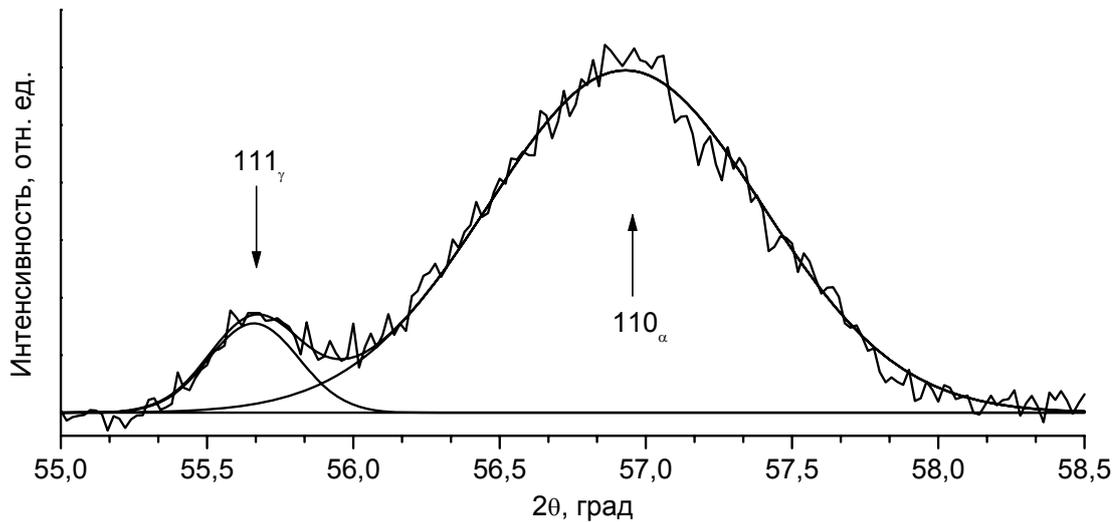


Рисунок 15 — Участок рентгенограммы чугуна 300X28H2  
после закалки от 950°C

### 3.1.2 Микроструктура сплавов

Микроструктуры исследуемых в работе сплавов представлены на рисунках 16–23.

Сталь X12 (рисунки 16 и 17) была горячекованой. В процессе нагрева под ковку часть карбидов  $M_7C_3$  растворилась, а затем они выделились в виде мелких округлых частиц, которые присутствуют в структуре наряду с крупными частицами, сохранившимися при нагреве под ковку. При повышении температуры наблюдается растворение мелких и постепенное уменьшение в размерах крупных частиц. Интересен рисунок 17, б, на котором видны скопления относительно мелких карбидов, контуры которых совпадают с контурами крупного. Возможно, здесь зафиксирован момент распада крупной частицы на мелкие с последующим растворением, которое ещё не завершилось. В структуре карбидов  $Cr_7C_3$  были обнаружены слоевые дефекты типа дефектов упаковки и микродвойников [103], ко-

торые обладают повышенной энергией и, возможно, что растворение карбидов происходит вдоль этих плоскостей несовершенств, что приводит к распаду крупных частиц на систему мелких.

Остальные сплавы после литья не подвергались горячей деформации. Как известно, частицы гексагональных карбидов  $M_7C_3$  напоминают по форме карандаш, то есть их сечение приблизительно имеет вид шестиугольника. В зависимости от расположения плоскости металлографического шлифа, могут быть зафиксированы либо длинные пластины, либо шестиугольники, причем внутри этих карбидных кристаллов часто бывают разрывы сплошности, заполненные матрицей. Как правило, крупные шестиугольники или крупные пластины на шлифе представляют собой кристаллы заэвтектических карбидов. Окружающие их участки обедняются углеродом, поэтому в них, как правило, выделяется эвтектика  $\gamma + M_7C_3$  (например, на рисунке 19, а). На рисунке 19, в показан случай, когда кристаллы заэвтектического и эвтектического состава почти параллельны, и в сечении видны мелкие и крупные шестиугольники. Но чаще наблюдается случай, когда от заэвтектического шестиугольника расходятся искривленные или прямые «лучи» эвтектических кристаллов. Повышение температуры в данном случае приводит к постепенному растворению карбидов. Уже при  $950^\circ\text{C}$  наблюдаются кристаллы карбидов очень маленького сечения, но при большем увеличении они проявляют стержнеобразную форму. При очень высоких температурах ( $1190^\circ\text{C}$ ) кристаллы приобретают плавные очертания, то есть их углы постепенно растворяются; естественно, наблюдается и уменьшение количества карбидов в целом.

Концентрация углерода в чугунах 280Х28Г2 составляет 3,03%, поэтому заэвтектические кристаллы хотя и возникают, вероятно, вследствие ликвации углерода, но их количество невелико. В этом сплаве после закалки от  $1190^\circ\text{C}$  видна россыпь мелких частиц, которые могут возникать из-за распада крупных частиц на мелкие. Возможно, впрочем, что это след от растворившейся эвтектической колонии, расположенной перпендикулярно к поверхности шлифа.

Сплав 390X28Г3 содержит 3,5%С, в нем также имеются кристаллы заэвтек-  
тических карбидов, и точно так же проявляется растворение и эвтектических, и  
заэвтектических кристаллов по мере повышения температуры.

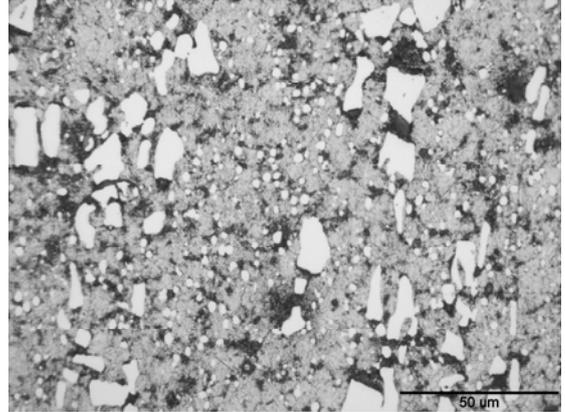
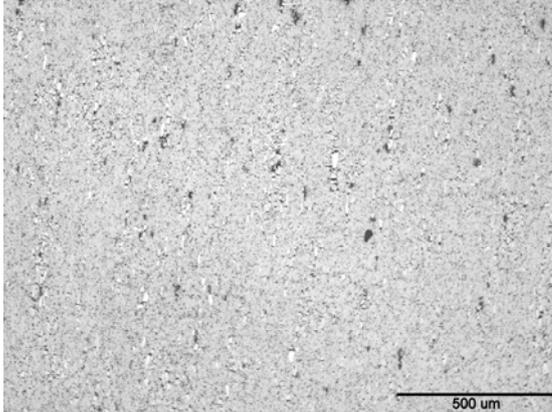
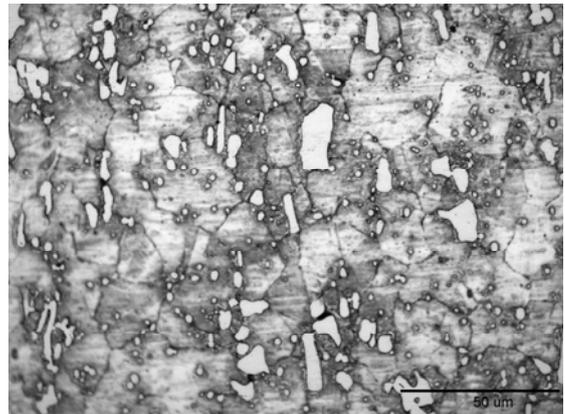
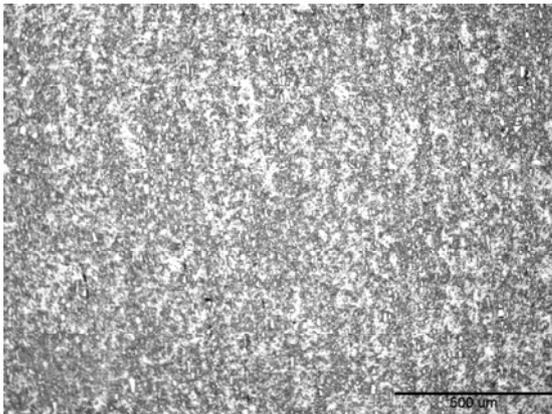
*a)**б)*

Рисунок 16 — Микроструктуры стали X12  
после закалки от различных температур.

*a* — 950°C; *б* — 1190°C

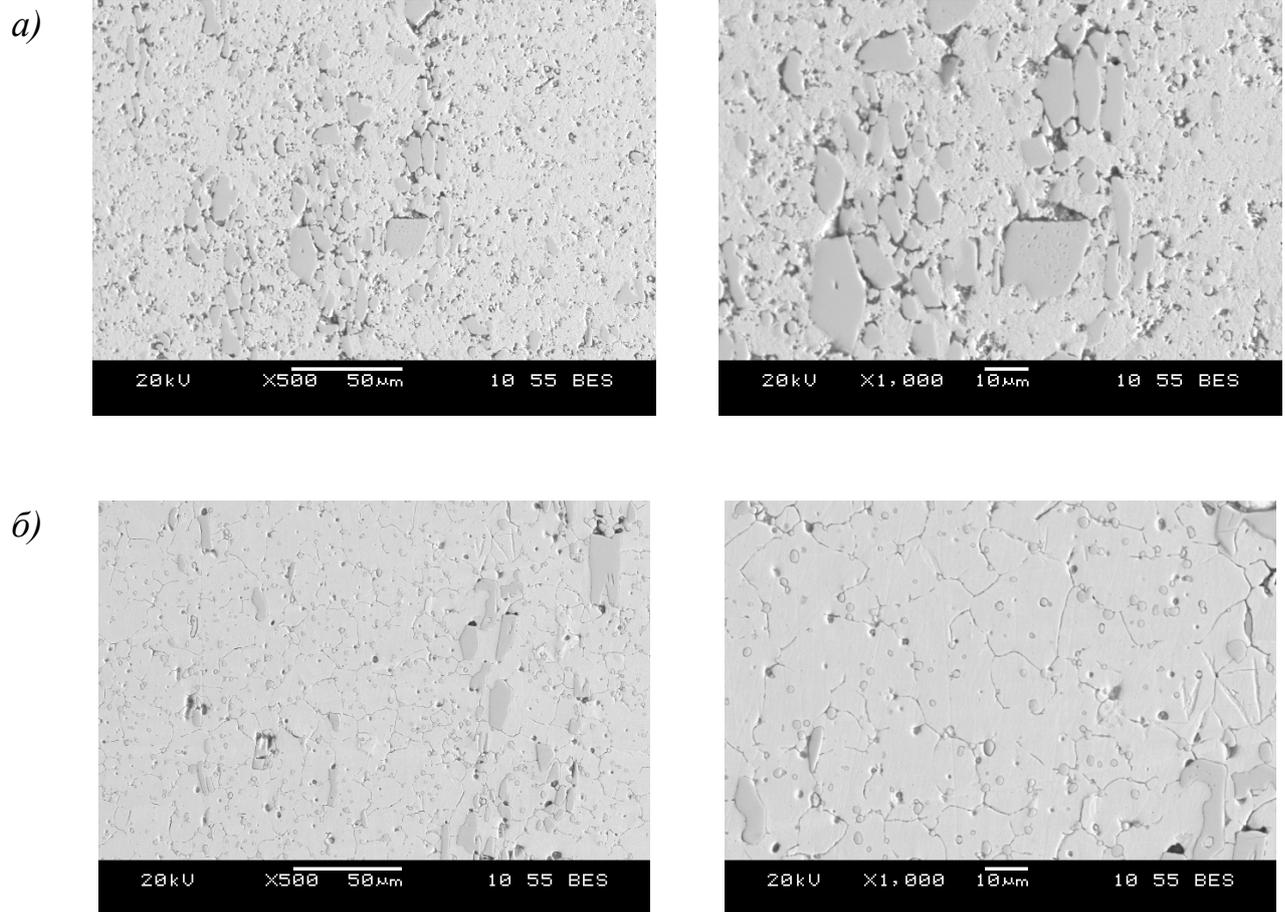


Рисунок 17 — Микроструктуры стали X12 после закалки от различных температур. Съемка в растровом электронном микроскопе  
*a* — 950°C; *b* — 1100°C

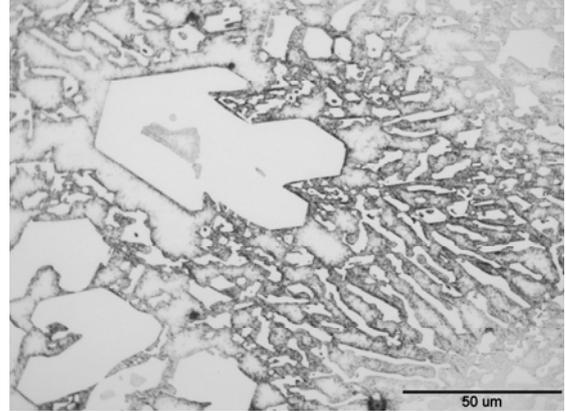
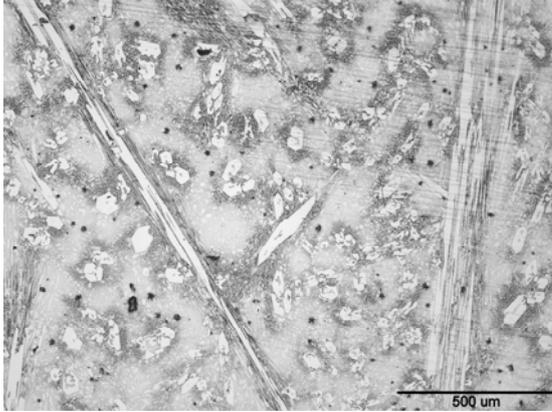
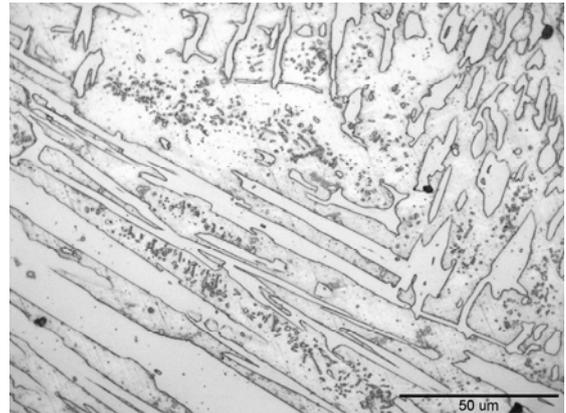
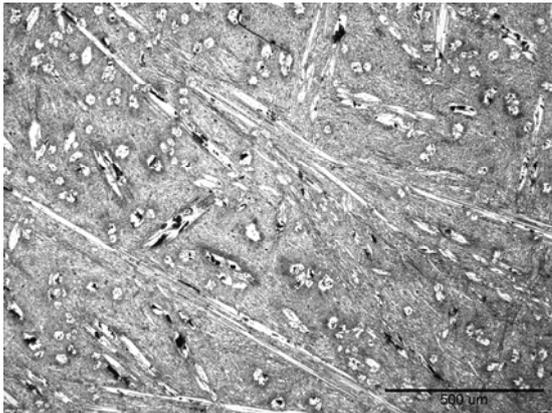
*a)**б)*

Рисунок 18 — Микроструктуры сплава 300X28H2  
после закалки от различных температур  
*a* — 950°C; *б* — 1190°C

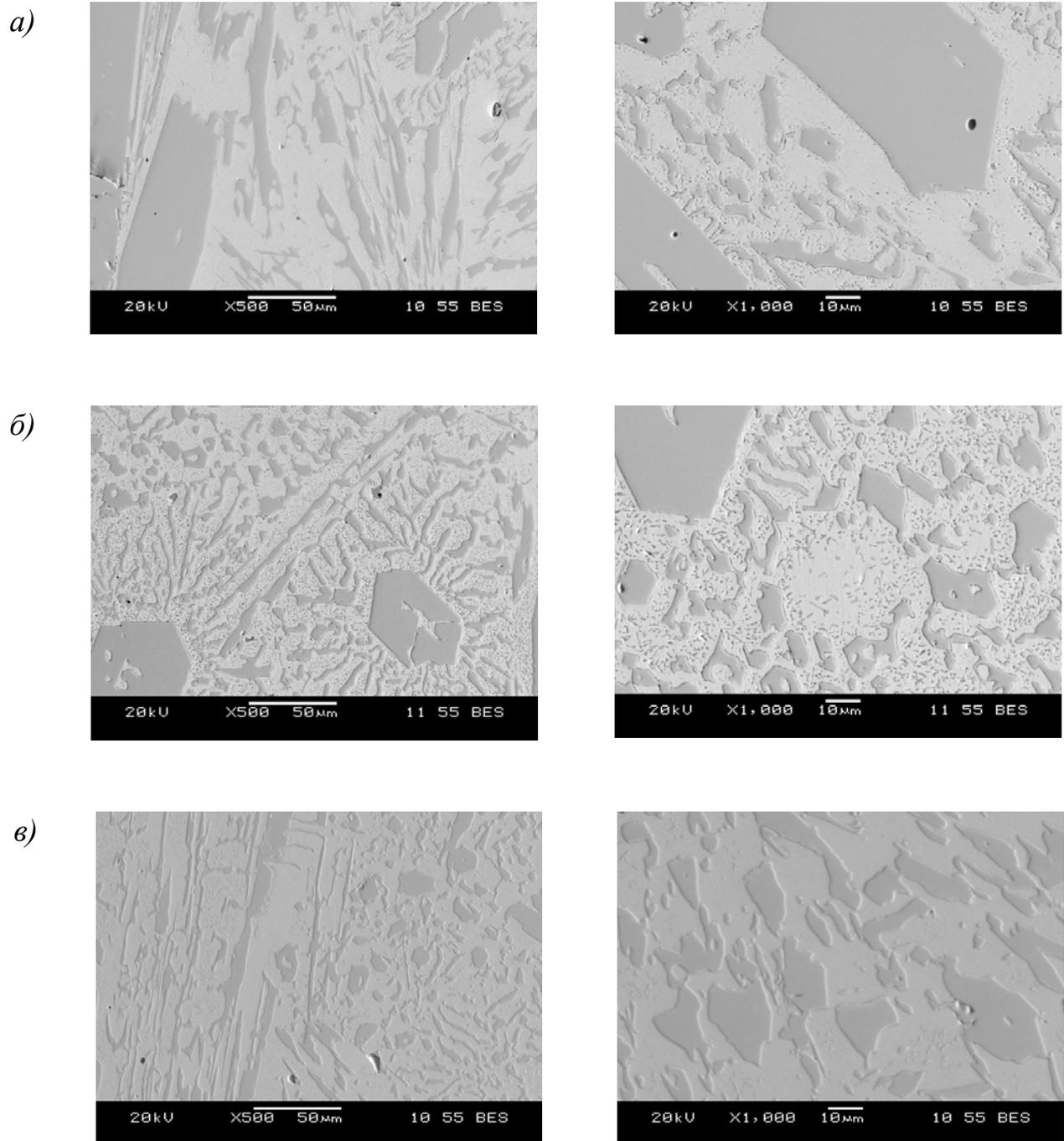


Рисунок 19 — Микроструктуры сплава 300X28H2 после закалки от различных температур. Съемка в растровом электронном микроскопе  
*a* — 950°C; *б* — 1050°C; *в* — 1190°C

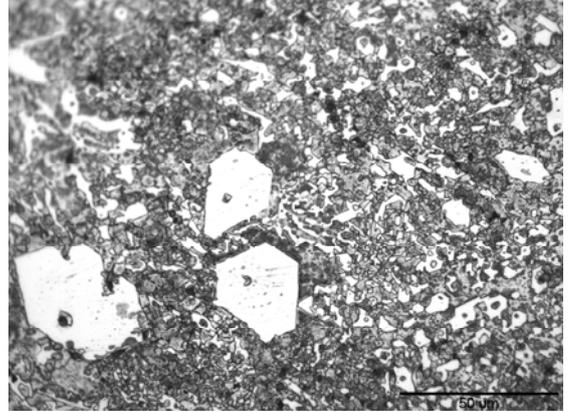
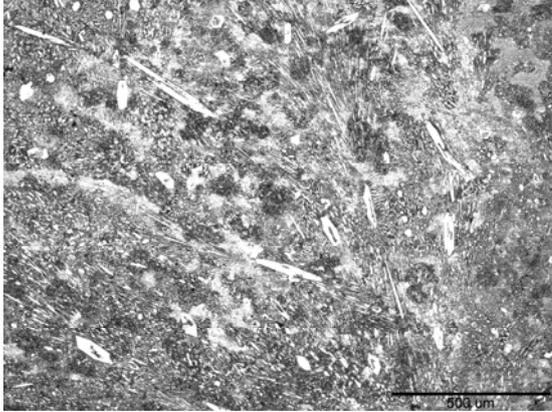
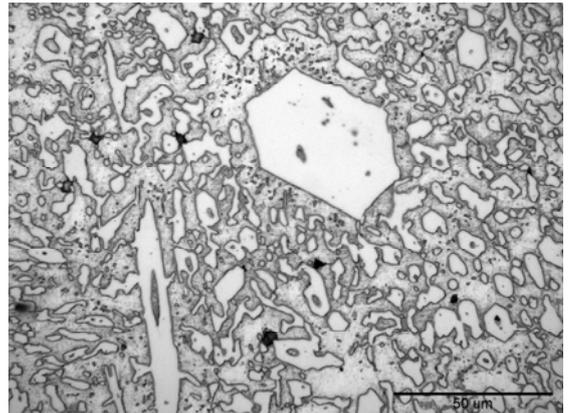
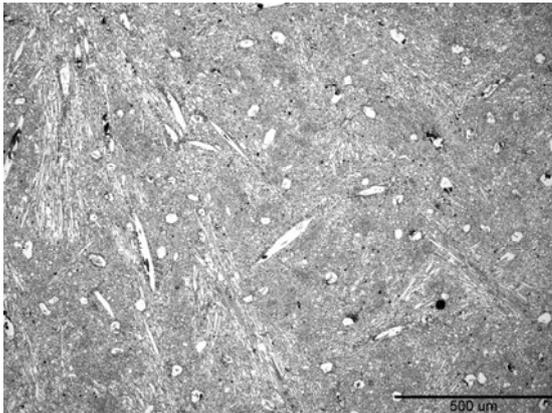
*a)**б)*

Рисунок 20 — Микроструктуры сплава 280X28Г2

после закалки от различных температур

*a* — 950°C; *б* — 1190°C

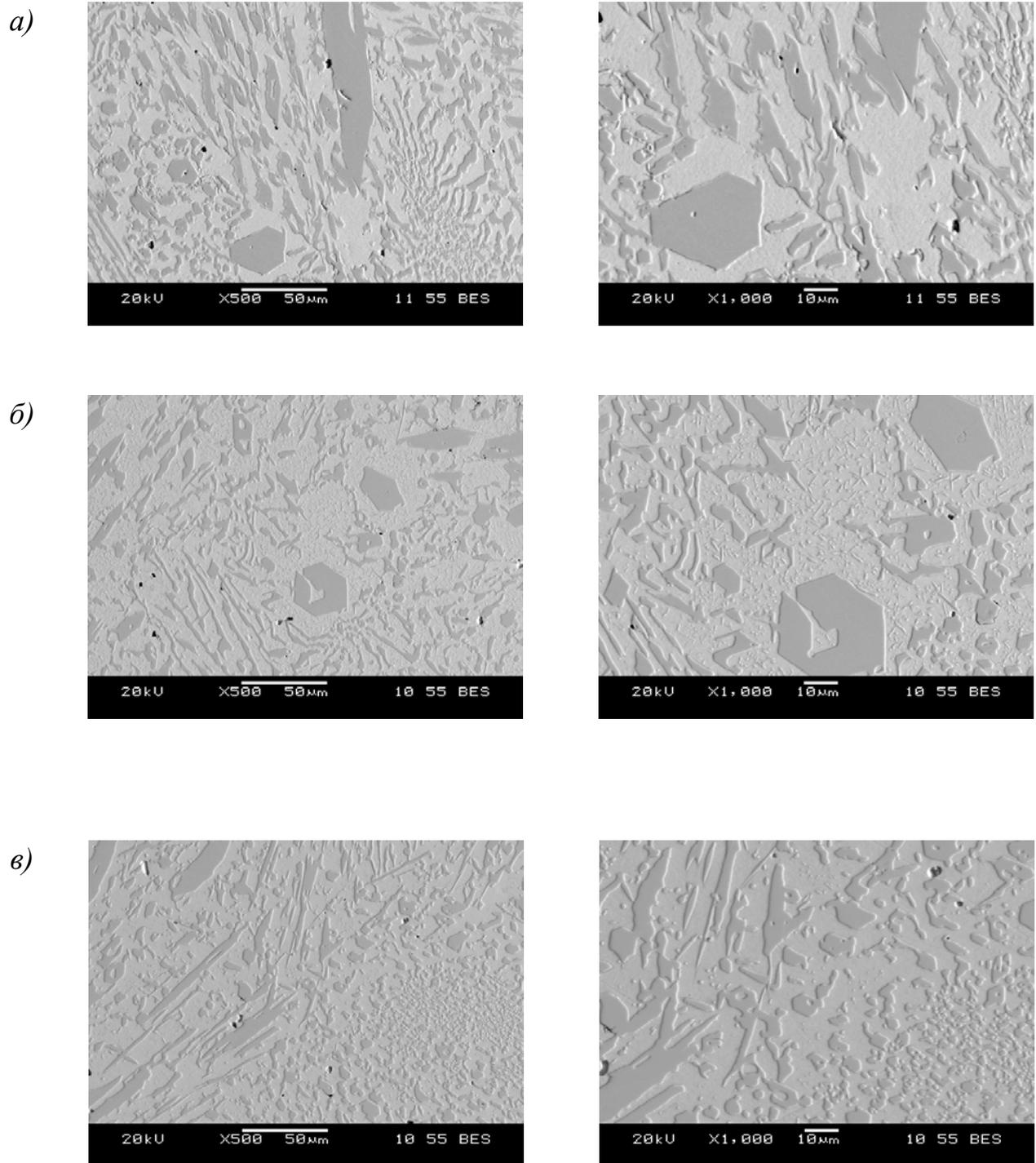


Рисунок 21 — Микроструктуры сплава 280X28Г2 после закалки от различных температур. Съемка в растровом электронном микроскопе  
*a* — 950°C; *б* — 1050°C; *в* — 1190°C

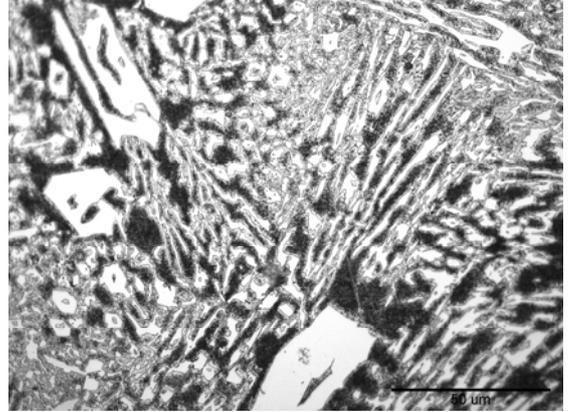
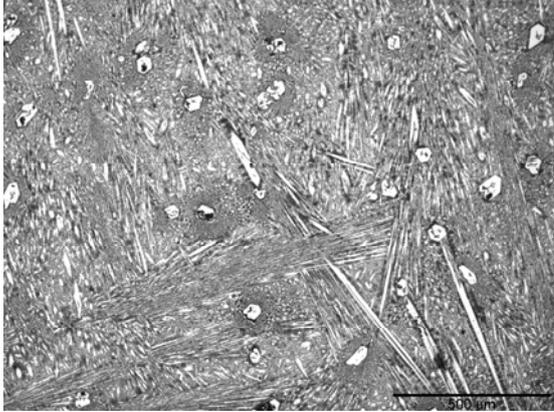
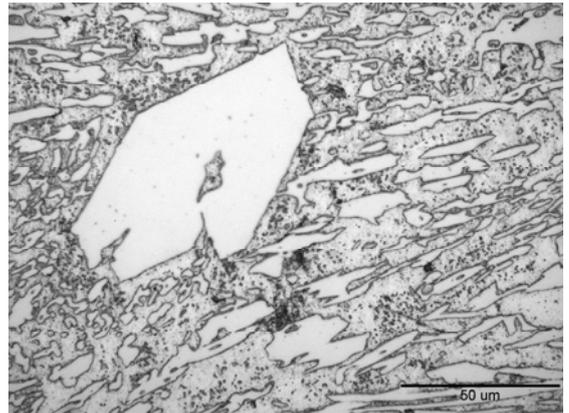
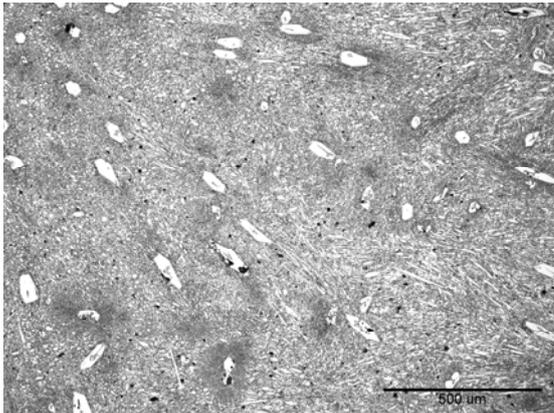
*a)**б)*

Рисунок 22 — Микроструктура сплава 390X28ГЗ

после закалки от различных температур

*a* — 950°C; *б* — 1050°C; *в* — 1190°C

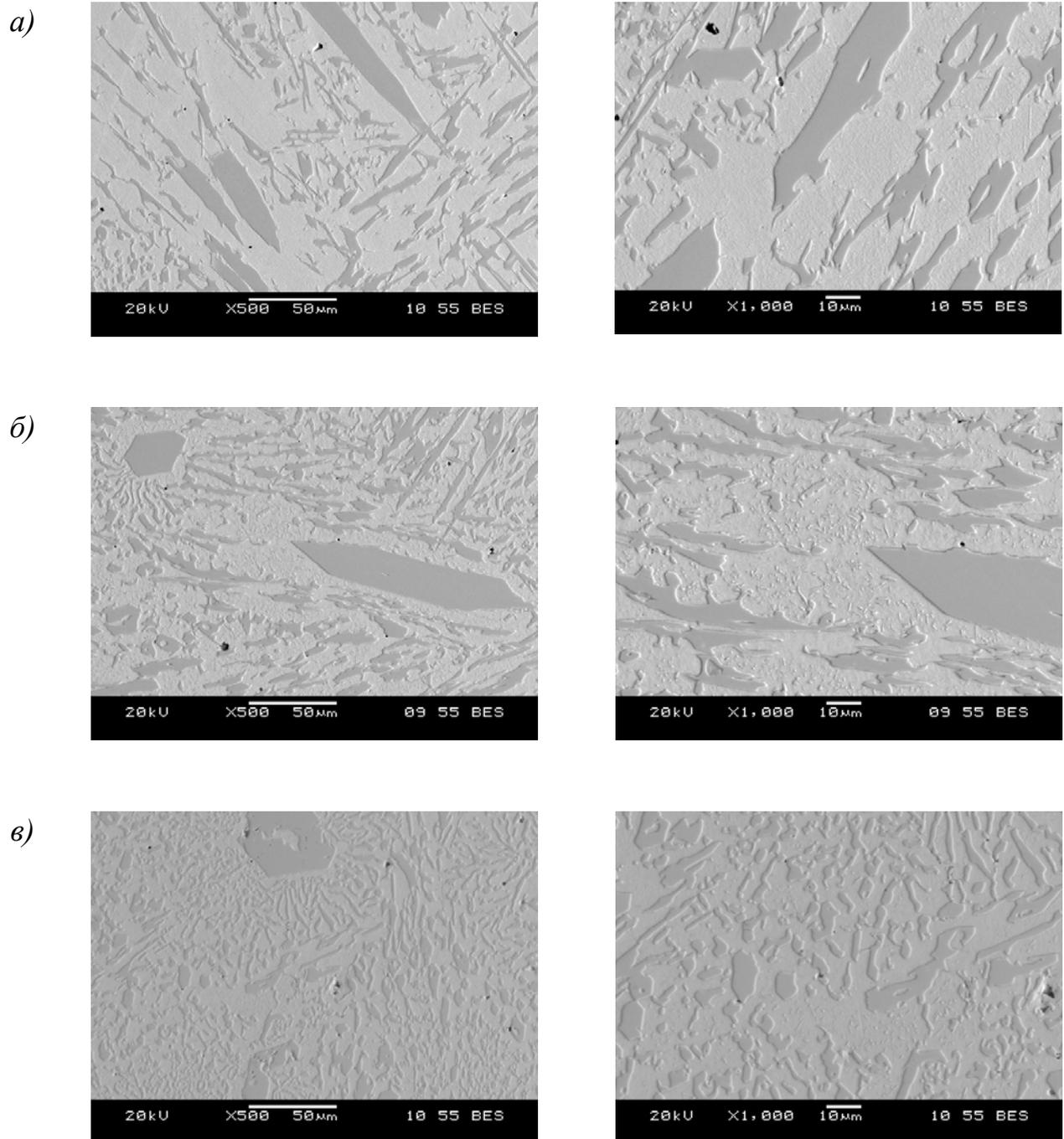


Рисунок 23 — Микроструктура сплава 390X28ГЗ после закалки от различных температур. Съемка в растровом электронном микроскопе  
*a* — 950°C; *б* — 1050°C; *в* — 1190°C

### 3.1.3 Содержание марганца в карбидной фазе

Уже отмечено, что аустенит хромистых чугунов обладает небольшой прокаливаемостью. Чтобы осуществить закалку в изделия больших размеров, чугуны часто легируют марганцем [1]. В отличие от никеля, который в основном сосредоточен в аустените, марганец перераспределяется между аустенитом и карбидной фазой. Безусловно, можно включить марганец в число основных легирующих элементов, но тогда мы перейдем к четырехкомпонентным сплавам, и решение уравнения химического равновесия типа (14) оказывается затруднительным. Поэтому, с целью упрощения расчетов было принято решение экспериментально измерить коэффициент распределения марганца между матрицей и карбидами. С этой целью были использованы экспериментально выплавленный чугун типа 300X28H2, в котором помимо никеля содержалось 1,12 %Mn, а также чугуны, в которых никель был частично или полностью заменен марганцем. После выплавки чугуны были охлаждены до комнатной температуры, а затем их нагревали до температур, указанных в таблице 4, и выдерживали 30 мин. В эксперименте также была использована промышленная сталь X12, в которой также имеются добавки марганца. После выдержки сплавы закаливали в воду и изготавливали шлифы.

Для того, чтобы определить, как распределяется марганец между карбидами и аустенитом, проводилось исследование на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV в режиме микроанализа. На соответствующих участках образцов снимался спектр характеристического излучения атомов (рисунки 24 и 25). На каждом образце проводилось не менее 6 замеров химического состава в различных точках. Для исследования химического состава матрицы выбирались участки с наименьшим количеством мелких вторичных карбидов. В таблице 4 представлены усредненные значения коэффициента распределения марганца (отношение содержания марганца в матрице к содержанию марганца в карбиде) для исследуемых сплавов.

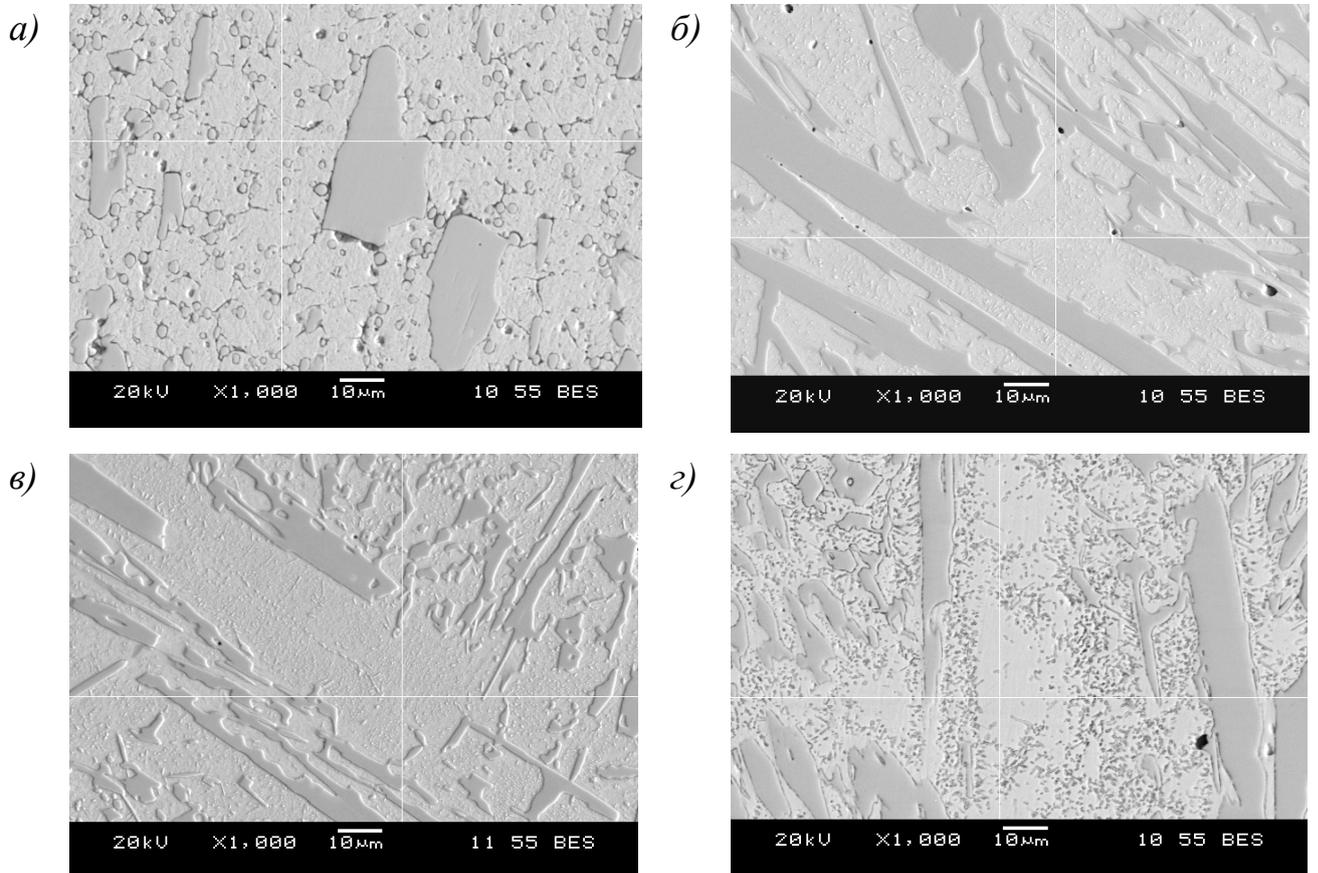


Рисунок 24 — Примеры участков матрицы, где снимался спектр  
характеристического излучения атомов марганца ( $T_{\text{зак.}}=1000^{\circ}\text{C}$ ):

*a* — X12; *б* — 280X28Г2; *в* — 390X28Г3; *з* — 300X28Н2

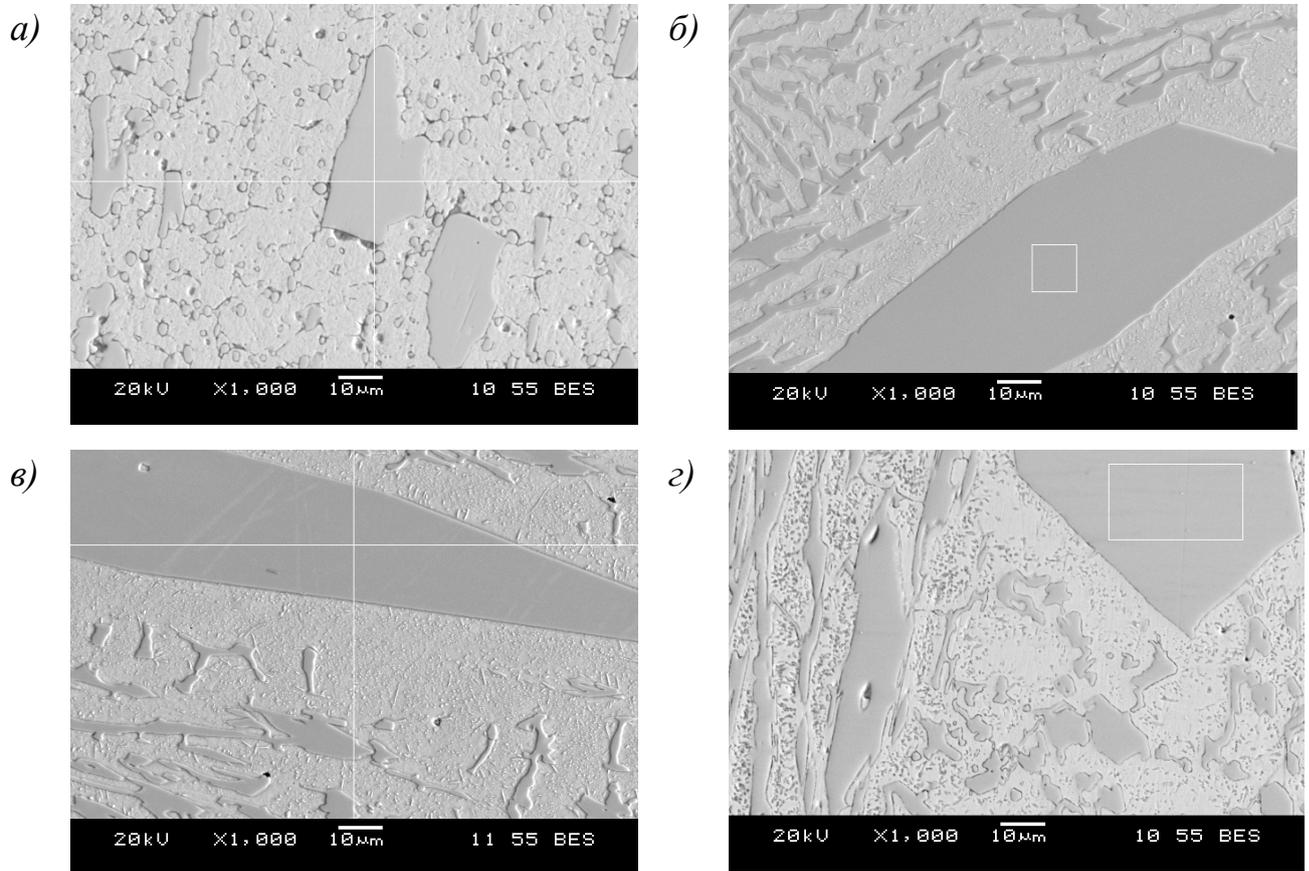


Рисунок 25 — Примеры участков карбидов, где снимался спектр  
характеристического излучения атомов марганца ( $T_{\text{зак.}}=1000^{\circ}\text{C}$ ):

*а* — X12; *б* — 280X28Г2; *в* — 390X28Г3; *г* — 300X28Н2

Таблица 4 — Распределение марганца между матрицей и карбидами

Сплав	Время выдержки, мин	Температура нагрева, °С	Коэффициент распределения марганца между аустенитом и карбидом $K_{Mn}$
300X28H2	30	850	1,346
300X28H2	30	900	1,037
300X28H2	30	950	0,858
300X28H2	30	1000	1,008
300X28H2	30	1050	1,074
300X28H2	30	1100	1,149
300X28H2	30	1190	0,973
280X28Г2	30	950	0,919
280X28Г2	30	1000	1,129
280X28Г2	30	1050	1,011
280X28Г2	30	1190	1,007
390X28Г3	30	950	0,956
390X28Г3	30	1000	0,967
390X28Г3	30	1050	1,124
390X28Г3	30	1190	1,252

Как видно из таблицы 4, для марганца коэффициент распределения между  $\gamma$ -фазой и  $M_7C_3$  оказался близким к единице, то есть среднее содержание марганца в карбидах и аустените примерно одинаково.

### 3.1.4 Твёрдость сплавов и количество остаточного аустенита

Результаты измерения твердости исследуемых сплавов (выдержка при температуре аустенитизации 30 мин) представлены в таблице 5. У стали X12 и чугуна 300X28H2 видно, что значение твердости переходит через максимум при 950–1000 °С. У чугунов 280X28Г2 и 390X28Г3 значение твердости с увеличением температуры нагрева под закалку выше 950 °С монотонно уменьшается.

Таблица 5 — Твёрдости *HRC* исследованных сплавов после закалки от различных температур (экспериментальные данные)

Сплав	Температура нагрева, °С						
	850	900	950	1000	1050	1100	1190
X12	—	—	64,3	65,0	62,5	36,2	33,2
300X28H2	60,2	57,5	62,3	61,3	61,0	55,3	48,8
280X28Г2	—	—	65,5	61,9	55,0	—	42,2
390X28Г3	—	—	60,0	55,8	54,2	—	47,9

Экспериментальные данные о количестве остаточного аустенита представлены в таблице 6.

Таблица 6 — Доля остаточного аустенита в исследованных сплавах в зависимости от температуры закалки (экспериментальные данные)

Сплав	Температура нагрева, °С						
	850	900	950	1000	1050	1100	1190
X12	—	0,14	—	0,36	0,36	0,74	0,99
300X28H2	0,18	0,21	—	0,33	0,58	0,83	0,92
280X28Г2	—	—	0,14	0,49	0,82	—	0,94
390X28Г3	—	—	—	0,61	0,85	—	0,96

### 3.2 СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ С СОБСТВЕННЫМИ И ЛИТЕРАТУРНЫМИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

В рассматриваемых нами сталях и чугунах, помимо хрома, часто имеются небольшие количества и других легирующих элементов. Сплавы чаще всего дополнительно легируют молибденом, вольфрамом и ванадием.

В силу высокой карбидообразующей способности ванадия было принято допущение, что он полностью присутствует в виде карбидов VC, не растворяющихся при нагреве под закалку. Поскольку  $x_V^0$  молей ванадия связывают в карбид  $\Delta x_C = x_V^0$  молей углерода, то при расчёте фазовых равновесий с участием аустенита и хромистых карбидов вместо исходных концентраций элементов в стали  $w_C^0$  и  $w_{Cr}^0$  следует использовать значения

$$w_C = \frac{w_C^0 - w_V^0 \cdot (12,01/50,94)}{1 - w_V^0 \cdot (1 + 12,01/50,94)} = \frac{w_C^0 - 0,2358 \cdot w_V^0}{1 - 1,2358 \cdot w_V^0}; \quad (49)$$

$$w_{Cr} = \frac{w_{Cr}^0}{1 - w_V^0 \cdot (1 + 12,01/50,94)} = \frac{w_{Cr}^0}{1 - 1,2358 \cdot w_V^0}. \quad (50)$$

При этом массовая доля карбида VC в структуре будет равна  $f_{VC} = w_V^0 \cdot (1 + 12,01/50,94) = 1,2358 \cdot w_V^0$ , а доли фаз, найденные с помощью термодинамического расчета тройной системы Fe–Cr–C, необходимо умножить на  $(1 - f_{VC}) = (1 - 1,2358 \cdot w_V^0)$ .

Действие молибдена и вольфрама в сплавах условно принималось таким же, как действие хрома. Поскольку фактически мы при этом просто «заменяем»  $x_{Mo}^0$  молей молибдена на  $\Delta x_{Cr} = x_{Mo}^0$  молей хрома (аналогично для вольфрама), то массовые доли элементов следует изменить следующим образом:

$$w_C = \frac{w_C^0}{1 - w_{Mo}^0 \cdot (1 - 52,00/95,94)} = \frac{w_C^0}{1 - 0,4580 \cdot w_{Mo}^0}; \quad (51)$$

$$w_{Cr} = \frac{w_{Cr}^0 + w_{Mo}^0 \cdot (52,00/95,94)}{1 - w_{Mo}^0 \cdot (1 - 52,00/95,94)} = \frac{w_{Cr}^0 + 0,5420 \cdot w_{Mo}^0}{1 - 0,4580 \cdot w_{Mo}^0}, \quad (52)$$

или

$$w_C = \frac{w_C^0}{1 - w_W^0 \cdot (1 - 52,00/183,85)} = \frac{w_C^0}{1 - 0,7172 \cdot w_W^0}; \quad (53)$$

$$w_{Cr} = \frac{w_{Cr}^0 + w_W^0 \cdot (52,00/183,85)}{1 - w_W^0 \cdot (1 - 52,00/183,85)} = \frac{w_{Cr}^0 + 0,2828 \cdot w_W^0}{1 - 0,7172 \cdot w_W^0}, \quad (54)$$

а затем вести все расчёты, как для тройного сплава Fe–Cr–C.

В приведённых формулах 50,94; 95,94 и 183,85 — атомные массы ванадия, молибдена и вольфрама, г/моль.

Поскольку в сплаве могут одновременно присутствовать два или все три дополнительных легирующих элемента (V, Mo, W), то окончательные формулы для эквивалентного состава тройного сплава Fe–Cr–C будут следующими:

$$w_C = \frac{w_C^0 - w_V^0 \cdot \frac{12,01}{50,94}}{1 - w_V^0 \cdot \left(1 + \frac{12,01}{50,94}\right) - w_{Mo}^0 \cdot \left(1 - \frac{52,00}{95,94}\right) - w_W^0 \cdot \left(1 - \frac{52,00}{183,85}\right)} = \frac{w_C^0 - 0,2358 \cdot w_V^0}{1 - 1,2358 \cdot w_V^0 - 0,4580 \cdot w_{Mo}^0 - 0,7172 \cdot w_W^0}; \quad (55)$$

$$w_{Cr} = \frac{w_{Cr}^0 + w_{Mo}^0 \cdot \frac{52,00}{95,94} + w_W^0 \cdot \frac{52,00}{183,85}}{1 - w_V^0 \cdot \left(1 + \frac{12,01}{50,94}\right) - w_{Mo}^0 \cdot \left(1 - \frac{52,00}{95,94}\right) - w_W^0 \cdot \left(1 - \frac{52,00}{183,85}\right)} = \frac{w_{Cr}^0 + 0,5420 \cdot w_{Mo}^0 + 0,2828 \cdot w_W^0}{1 - 1,2358 \cdot w_V^0 - 0,4580 \cdot w_{Mo}^0 - 0,7172 \cdot w_W^0}. \quad (56)$$

Массовая доля карбида VC

$$f_{VC} = \frac{w_V^0 \cdot \left(1 + \frac{12,01}{50,94}\right)}{1 - w_{Mo}^0 \cdot \left(1 - \frac{52,00}{95,94}\right) - w_W^0 \cdot \left(1 - \frac{52,00}{183,85}\right)} = \frac{1,2358 \cdot w_V^0}{1 - 0,4580 \cdot w_{Mo}^0 - 0,7172 \cdot w_W^0} \quad (57)$$

а доли фаз, найденные при расчете фазового состава при температуре аустенитизации для тройной системы Fe–Cr–C, необходимо умножать на

$$(1 - f_{VC}) = \frac{1 - w_V^0 \cdot \left(1 + \frac{12,01}{50,94}\right) - w_{Mo}^0 \cdot \left(1 - \frac{52,00}{95,94}\right) - w_W^0 \cdot \left(1 - \frac{52,00}{183,85}\right)}{1 - w_{Mo}^0 \cdot \left(1 - \frac{52,00}{95,94}\right) - w_W^0 \cdot \left(1 - \frac{52,00}{183,85}\right)} =$$

$$= \frac{1 - 1,2358 \cdot w_V^0 - 0,4580 \cdot w_{Mo}^0 - 0,7172 \cdot w_W^0}{1 - 0,4580 \cdot w_{Mo}^0 - 0,7172 \cdot w_W^0}.$$

Микротвёрдость карбида VC принималась равной, в соответствии с [7] и [17],

$$H_{VC} = 20 \text{ ГПа.} \quad (58)$$

Если в сплаве присутствуют небольшие количества других элементов, то необходимо дополнительно учесть их влияние на мартенситную точку. В таблице 7 показано изменение  $M_s$  в расчёте на 1 мас. % элемента [61].

При этом нужно учитывать, что некарбидообразующие элементы (Co, Si, Cu, Ni) полностью находятся в аустените, а марганец перераспределяется между аустенитом и карбидами  $M_7C_3$  (см. раздел 3.1.3).

Таблица 7— Изменение  $M_s$  в расчёте на 1 мас. % элемента [61]

Элемент	Co	Si	Cu	Ni	Mn
$\Delta M_s, ^\circ\text{C}$	+12	0	-7	-26	-45

Результаты расчета твердости приведены на рисунках 26 — 29. На этих же рисунках нанесены экспериментальные данные о твердости  $HRC$  исследованных чугунов и сталей (таблица 5). Видно, что согласие эксперимента и расчета является вполне удовлетворительным.

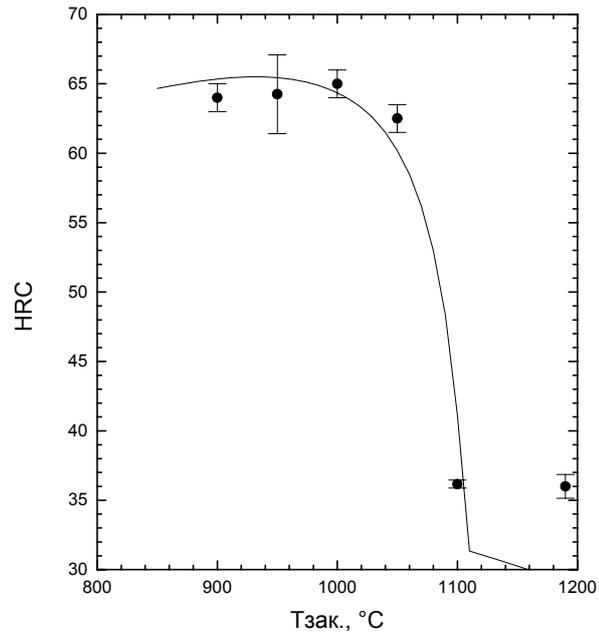


Рисунок 26 — Зависимость твердости закаленной стали X12 от температуры аустенитизации.

Линия — расчет. Точки — экспериментальные данные

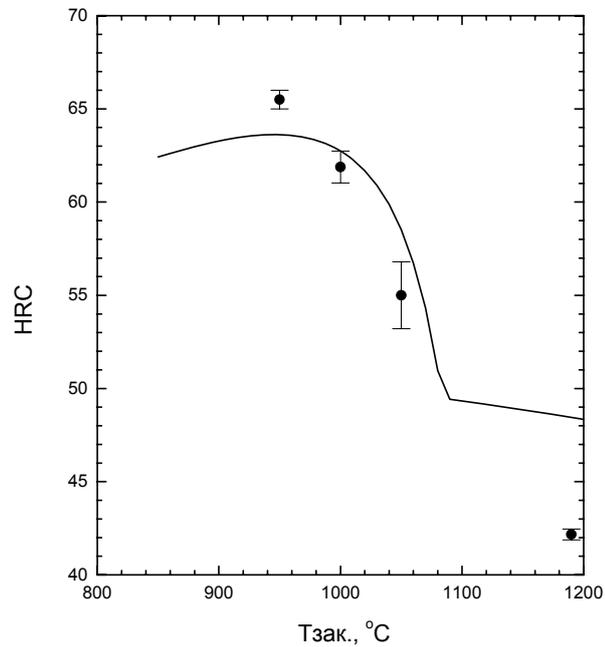


Рисунок 27 — Зависимость твердости закаленного сплава 280X28Г2 от температуры аустенитизации.

Линия — расчет. Точки — экспериментальные данные

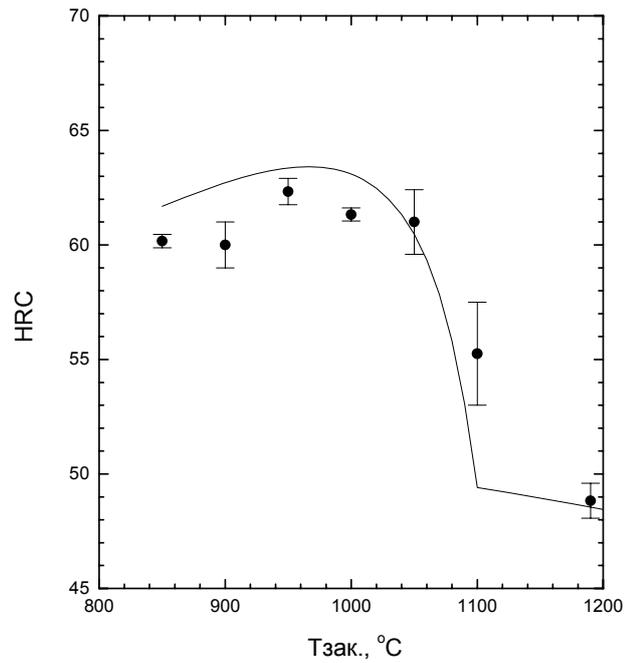


Рисунок 28 — Зависимость твердости закаленного сплава 300X28H2 от температуры аустенитизации.

Линия — расчет. Точки — экспериментальные данные

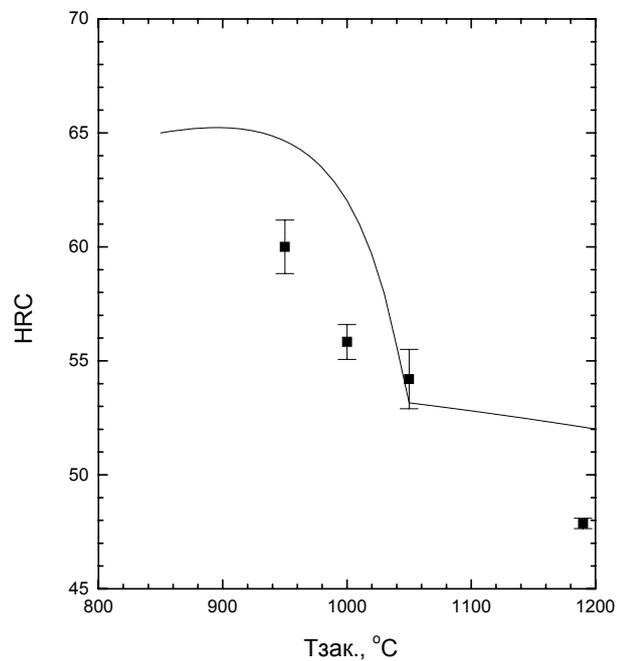


Рисунок 29 — Зависимость твердости закаленного сплава 390X28Г3 от температуры аустенитизации.

Линия — расчет. Точки — экспериментальные данные

На рисунках 30 — 33 приведено сравнение расчетных значений количества остаточного аустенита в зависимости от температуры нагрева под закалку с экспериментальными данными. Экспериментальные данные о количестве остаточного аустенита представлены выше в таблице 6.

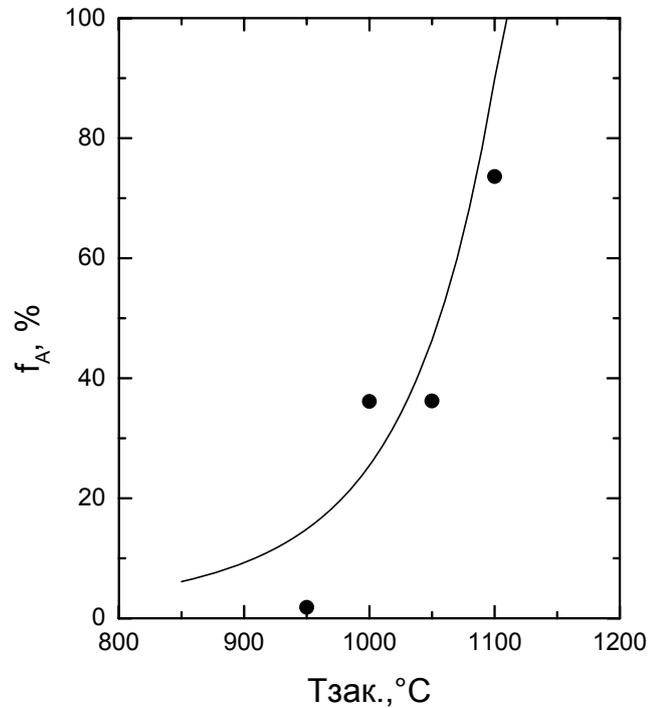


Рисунок 30 — Зависимость количества остаточного аустенита от температуры нагрева под закалку для стали X12.

Линия — расчет. Точки — экспериментальные данные

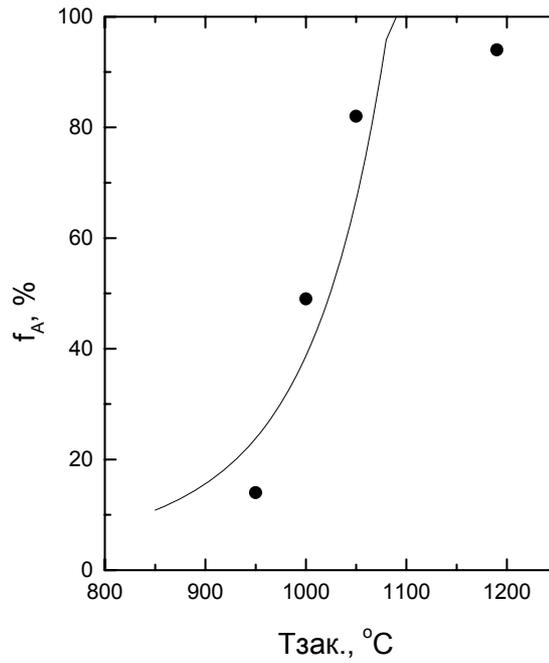


Рисунок 31 — Зависимость количества остаточного аустенита от температуры нагрева под закалку для сплава 280X28Г2.

Линия — расчет. Точки — экспериментальные данные

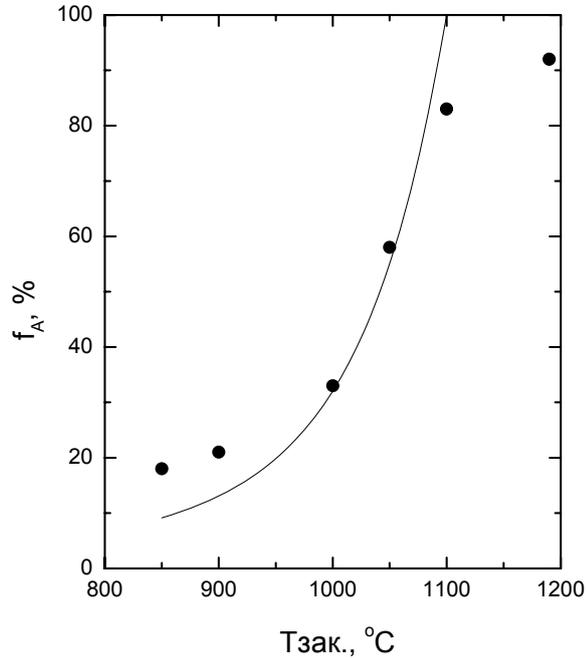


Рисунок 32 — Зависимость количества остаточного аустенита от температуры нагрева под закалку для сплава 300X28Н2.

Линия — расчет. Точки — экспериментальные данные

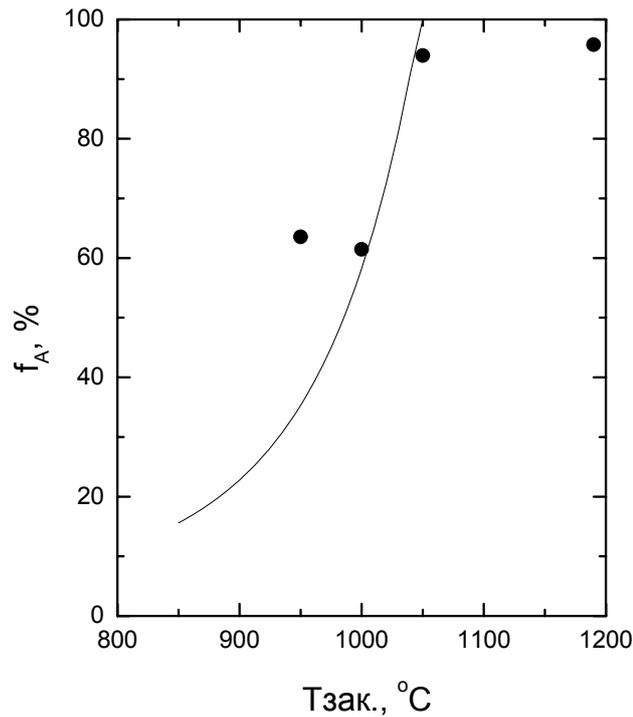


Рисунок 33 — Зависимость количества остаточного аустенита от температуры нагрева под закалку для сплава 390X28ГЗ.

Линия — расчет. Точки — экспериментальные данные

Видно, что расчетные данные о количестве остаточного аустенита в зависимости от температуры нагрева под закалку в целом согласуются с экспериментом. Отклонение экспериментальных точек от расчетной кривой, представленное, например на рисунке 33, объясняется тем, что структура чугунов неоднородно изменяется от точки к точке.

На рисунках 34 — 43 приводятся сравнение расчетных и экспериментальных литературных данных [7, 67, 68, 78, 87–95] о твёрдости, количестве остаточного аустенита и положении мартенситной точки в ряде инструментальных, штамповых и износостойких сталей разного состава после закалки от различных температур. Результаты расчёта в большинстве случаев также хорошо согласуются с экспериментом, поэтому разработанную методику можно считать достаточно надёжной.

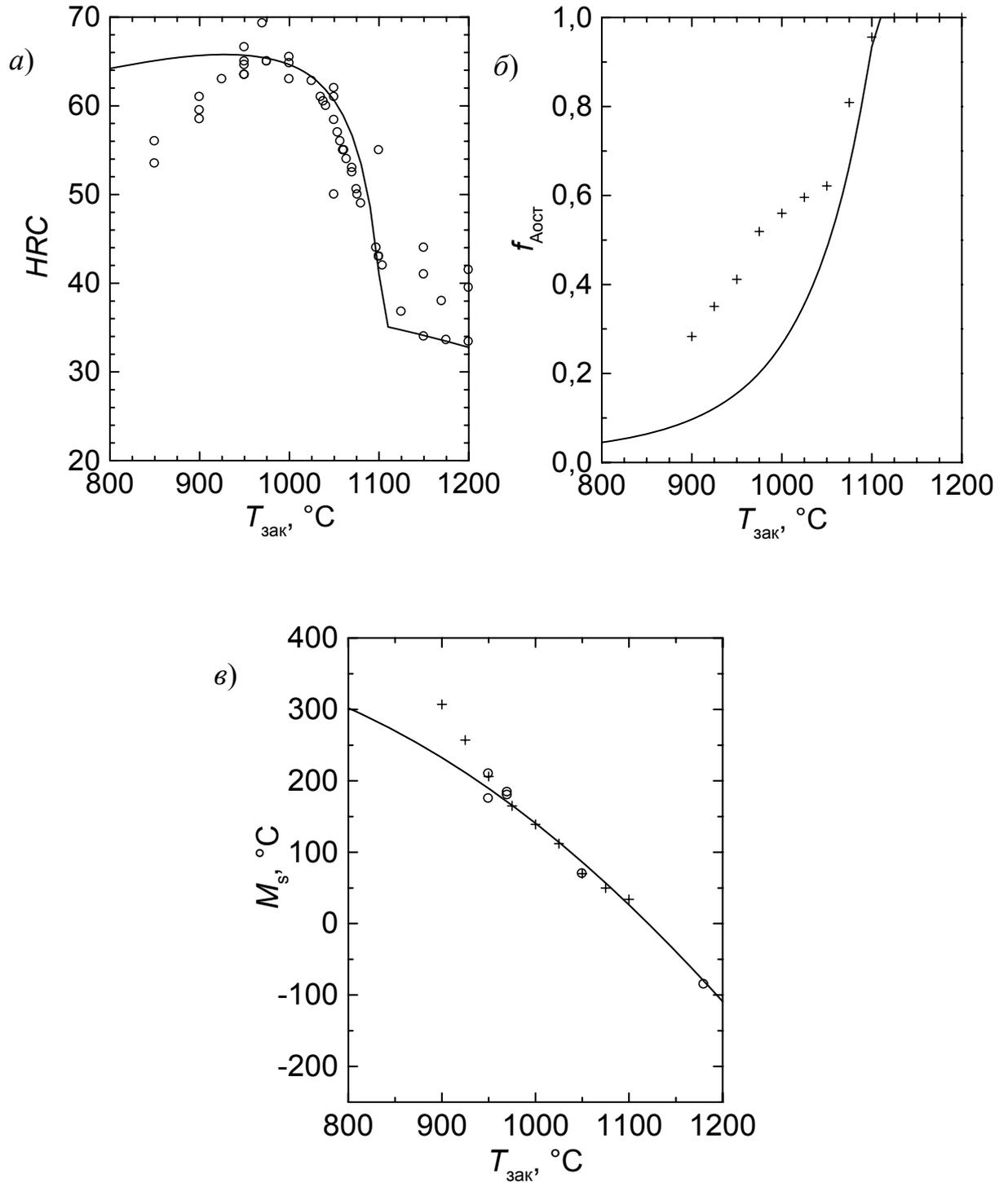


Рисунок 34 — Твёрдость (а), количество остаточного аустенита (б) и положение мартенситной точки (в) в стали X12 после закалки от разных температур. Точки — эксперимент [68, 102, 89, 93], линии — расчёт

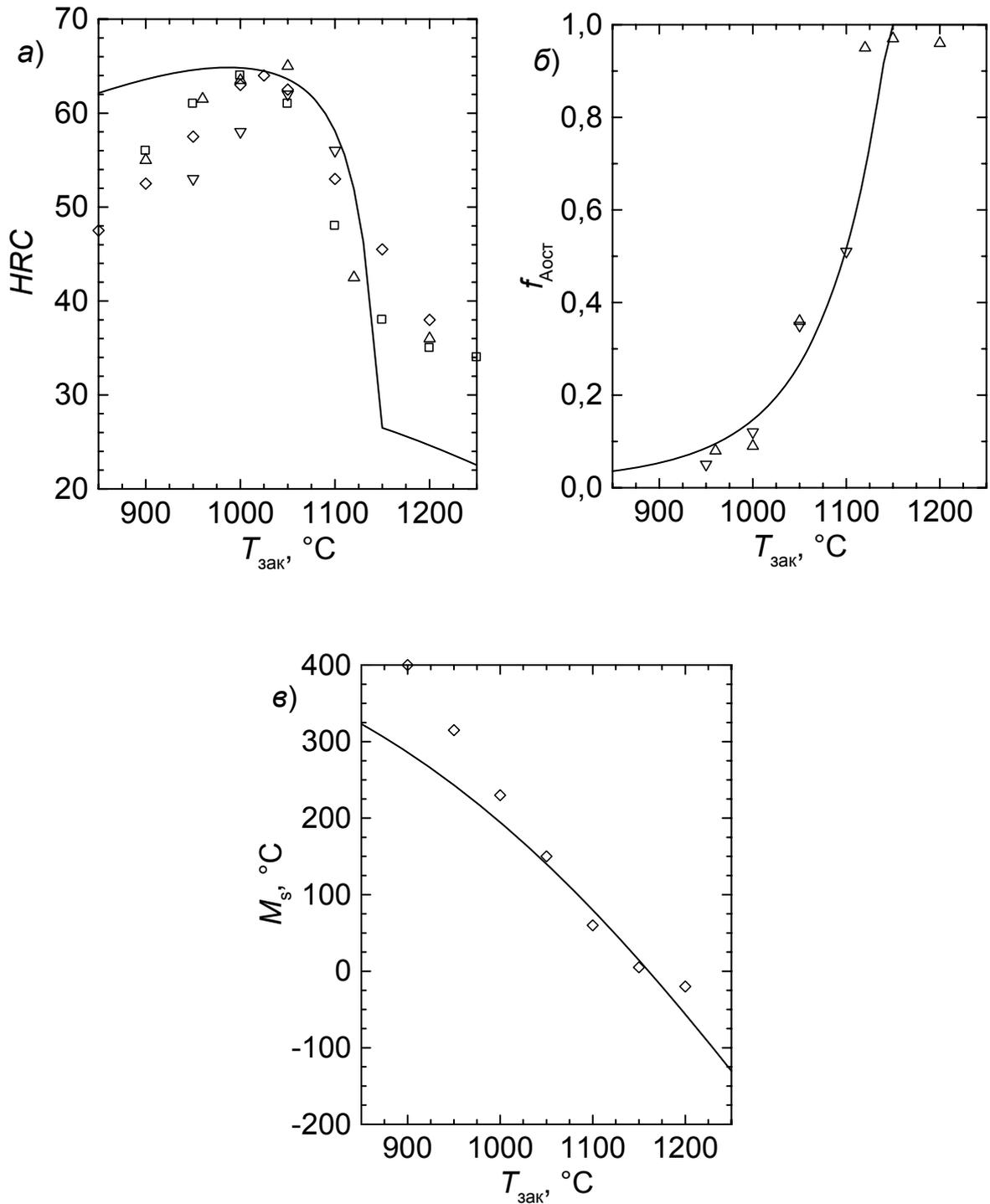


Рисунок 35 — Твёрдость (а), количество остаточного аустенита (б) и положение мартенситной точки (в) в стали X12M после закалки от разных температур. Точки — эксперимент [68, 89], линии — расчёт

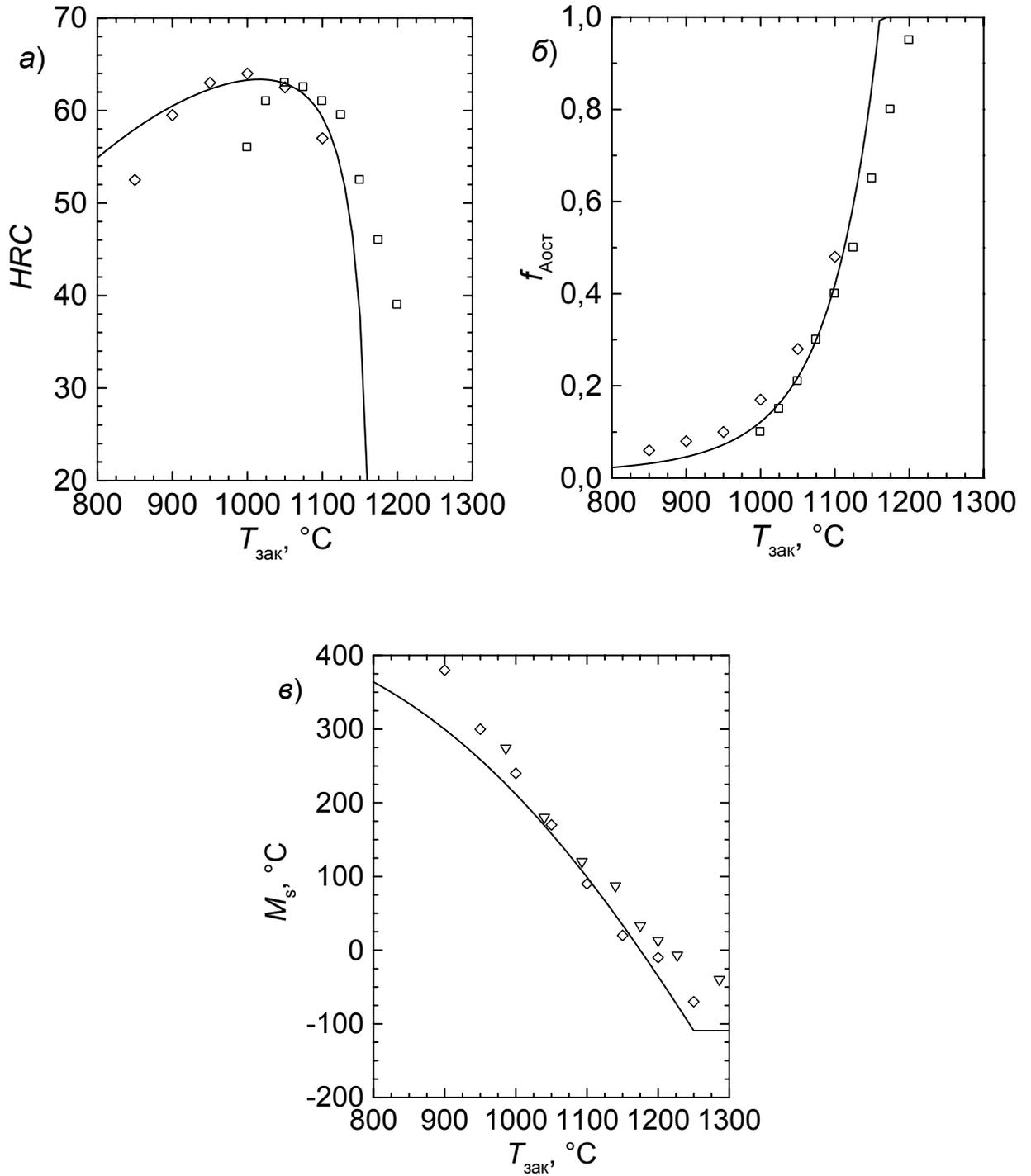


Рисунок 36 — Твёрдость (а), количество остаточного аустенита (б) и положение мартенситной точки (в) в стали X12Ф1 после закалки от разных температур. Точки — эксперимент [67, 68, 88], линии — расчёт

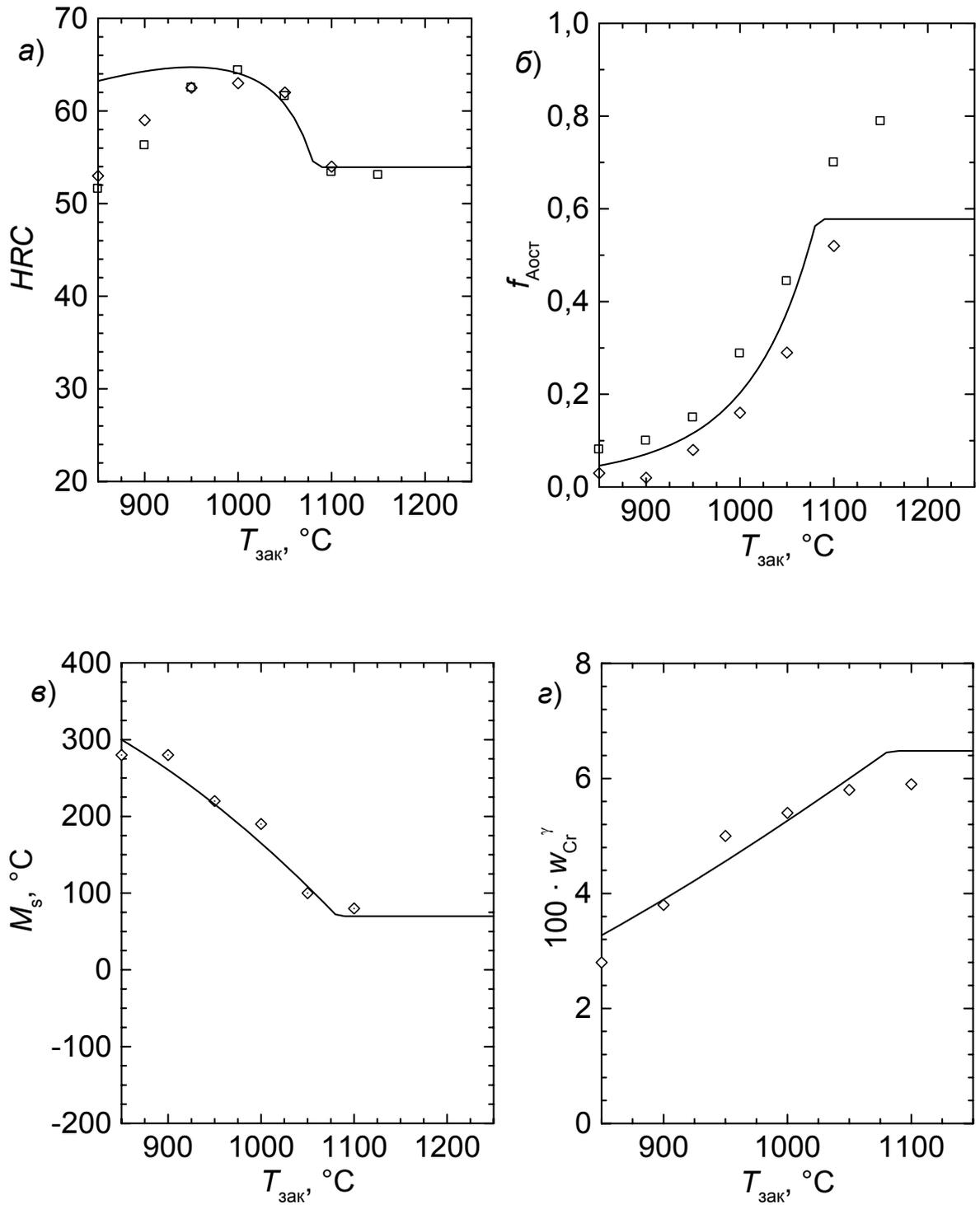


Рисунок 37 — Твёрдость (а), количество остаточного аустенита (б), положение мартенситной точки (в) и содержание хрома в аустените (г) стали Х6ВФ после закалки от разных температур.

Точки — эксперимент [67, 78], линии — расчёт

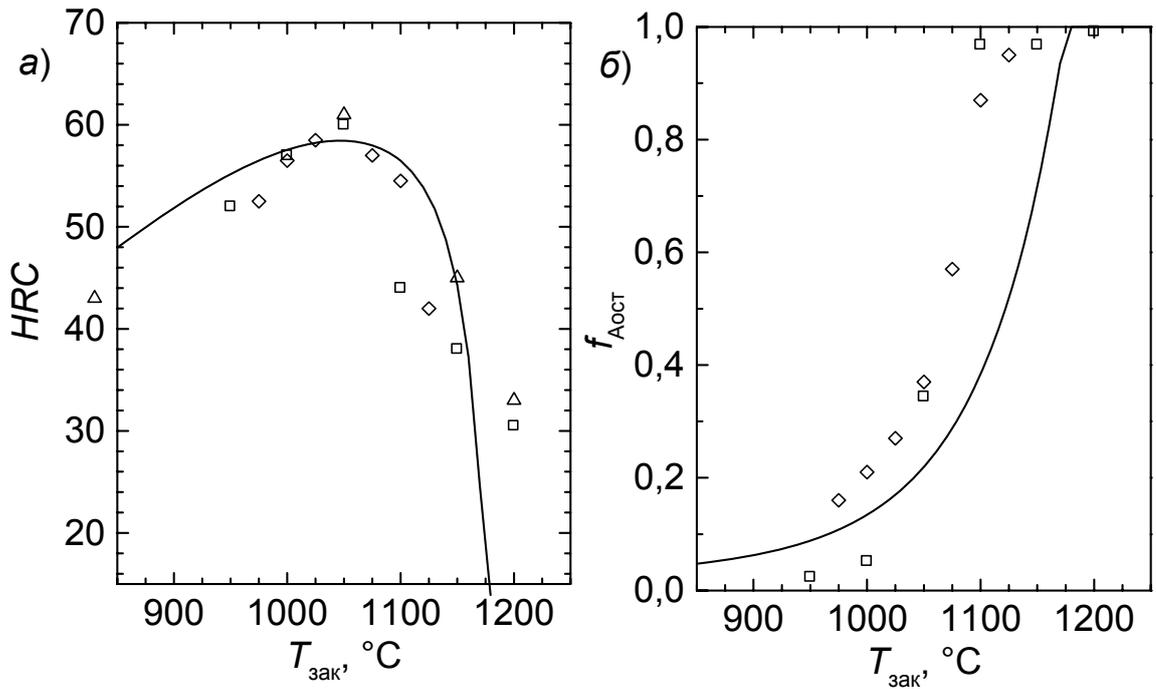


Рисунок 38 — Твёрдость (а) и количество остаточного аустенита (б) в стали 95X18 после заковки от разных температур.

Точки — эксперимент [7, 88], линии — расчёт

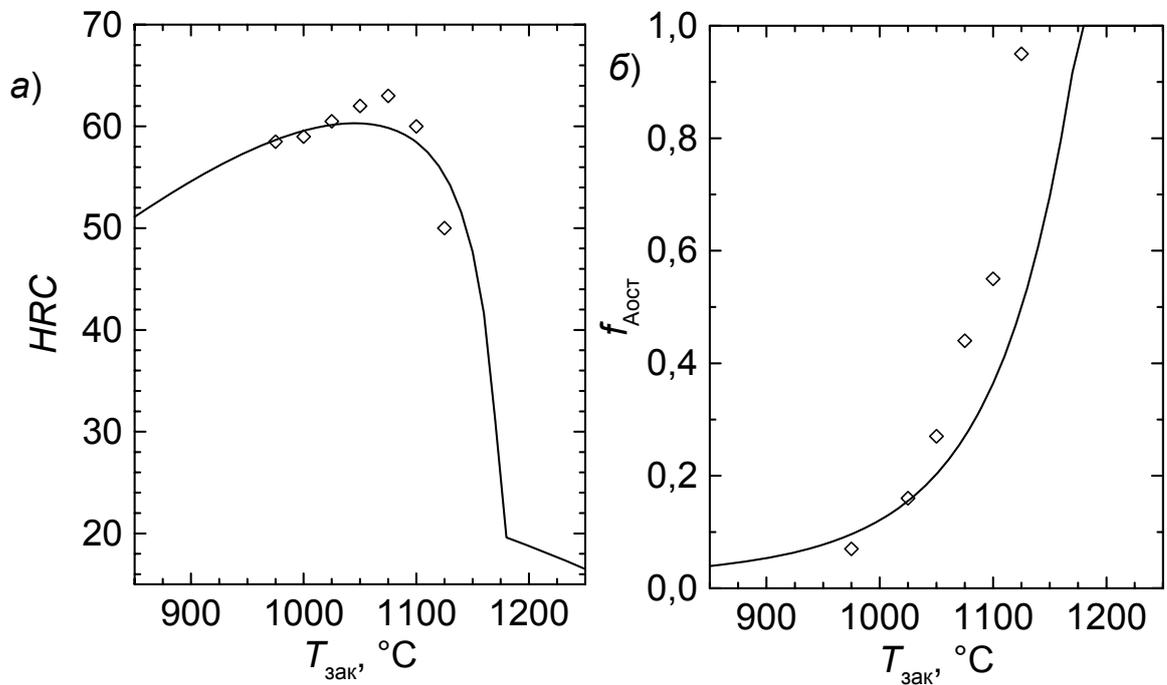


Рисунок 39 — Твёрдость (а) и количество остаточного аустенита (б) в стали 110X18М после заковки от разных температур.

Точки — эксперимент [7], линии — расчёт

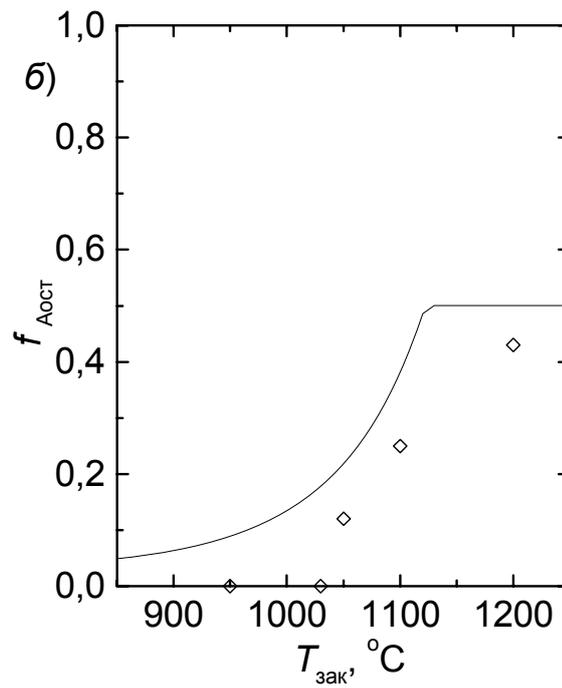
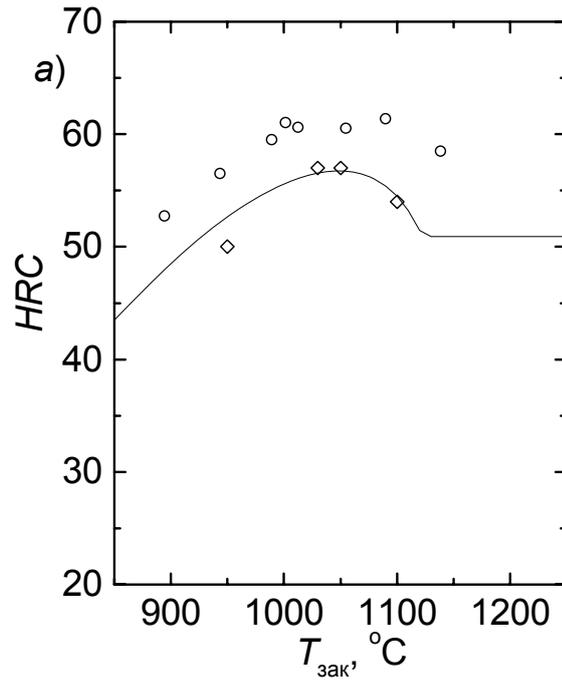


Рисунок 40 — Твёрдость (a) и количество остаточного аустенита (б) в стали 50X14MΦ после закалки от разных температур.

Точки — эксперимент [87, 90], линии — расчёт

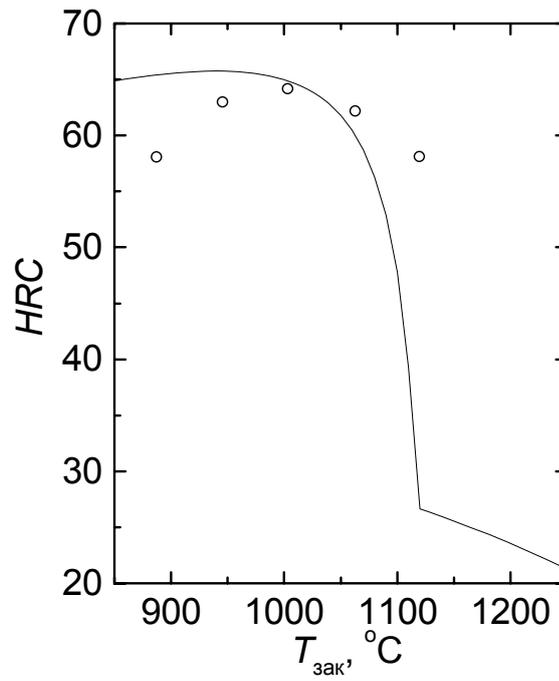


Рисунок 41 — Твёрдость стали типа 160X10 после закалки от разных температур. Точки — эксперимент [92], линии — расчёт

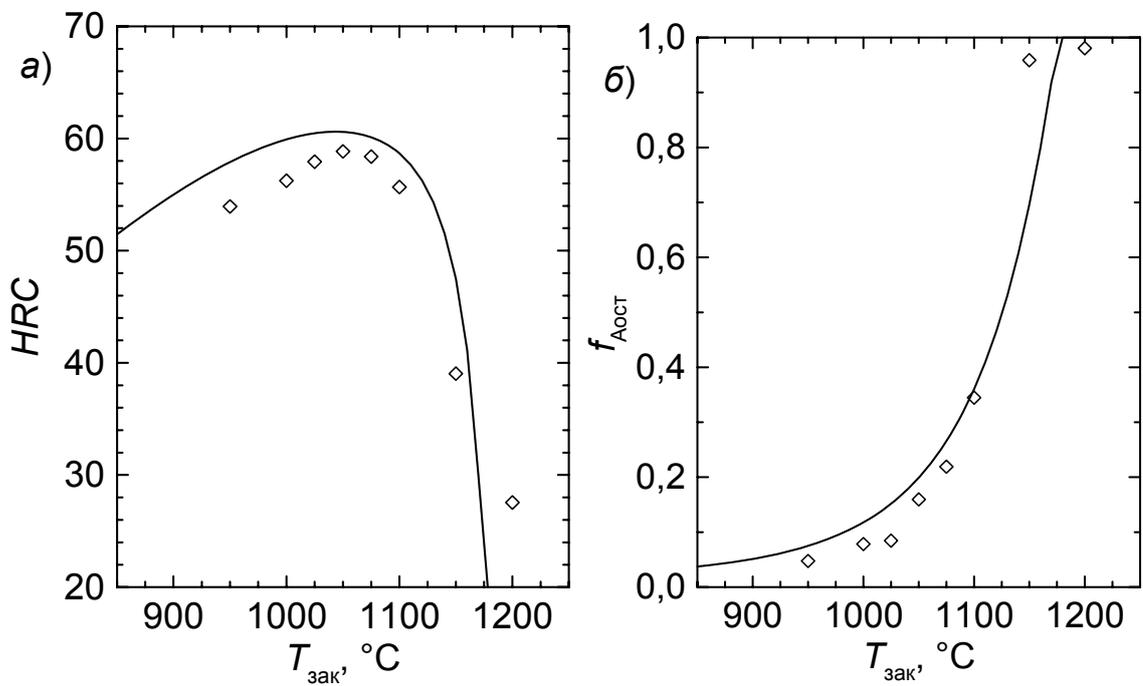


Рисунок 42 — Твёрдость (а) и количество остаточного аустенита (б) в стали типа 110X14M4 после закалки от разных температур.

Точки — эксперимент [91], линии — расчёт

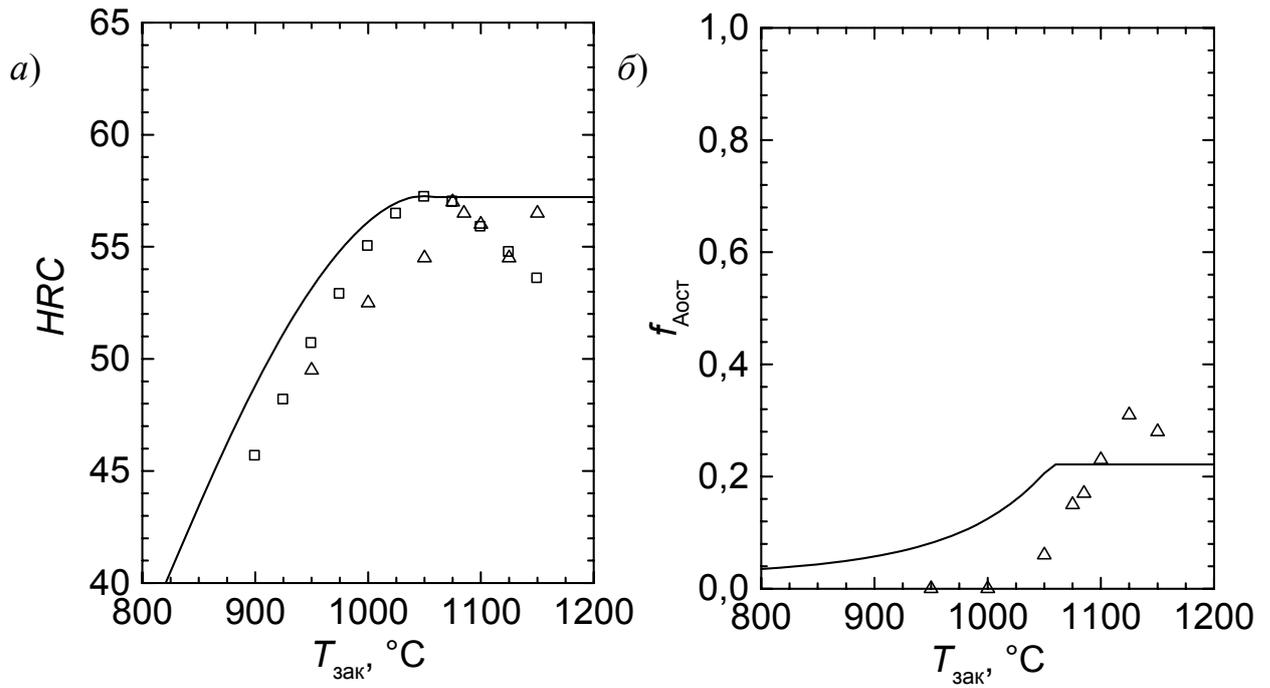


Рисунок 43 — Твёрдость (а) и количество остаточного аустенита (б) в стали 40X13 после закалки от разных температур.

Точки — эксперимент [94, 95], линии — расчёт

### 3.3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМОВАНАДИЕВЫХ ЧУГУНОВ И СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ С МОДЕЛЬНЫМИ РАСЧЕТАМИ

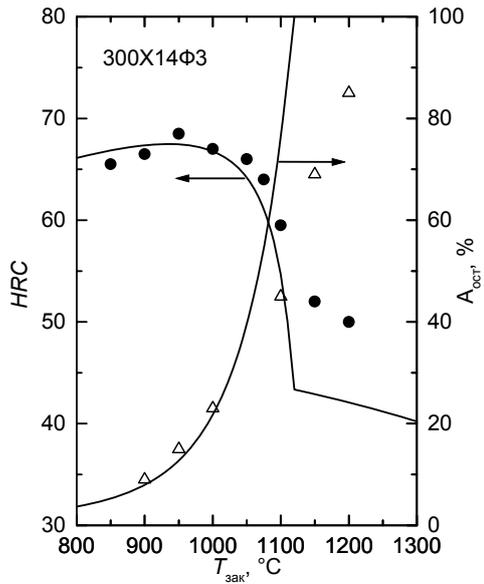
Расчеты по предложенной нами методике были также опробованы для прогнозирования структуры и твердости после закалки хромованадиевых чугунов с повышенным (около 3 %) содержанием ванадия. Экспериментальные исследования были проведены совместно с Ю.Д. Корягиным [96]. Были изучены сплавы с 14 %Cr и 3 %V, с различным содержанием углерода (табл. 8). Выбранное содержание углерода и хрома обуславливает образование в структуре преобладающего количества карбидов типа  $M_7C_3$ .

Таблица 8 — Химический состав изученных сплавов, мас. % (остальное — Fe), состав карбидной фазы и твердость  $HRC_3$

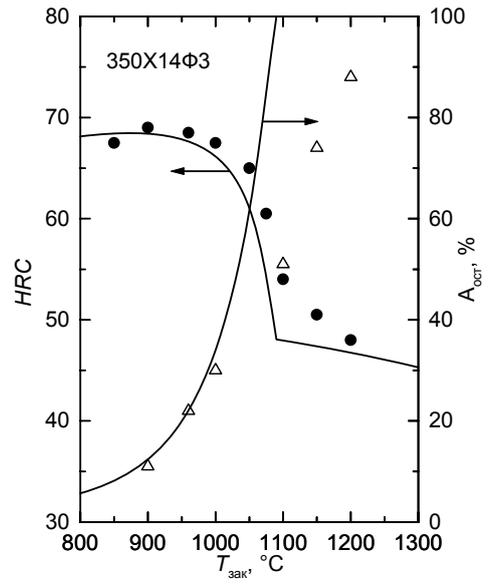
Обозначение	C	Cr	V	Состав карбидной фазы	Твёрдость $HRC_3$
300X14Ф3	3,05	13,81	3,09	$M_7C_3 + VC$	47
350X14Ф3	3,54	13,79	3,12	$M_7C_3 + VC$	48,5
420X14Ф3	4,20	13,75	3,10	$M_7C_3 + M_3C + VC$	49,5

Результаты расчета и экспериментальные данные показаны на рис. 44, *a–в*. На рис. 44, *г* приведена также расчётная зависимость температуры нагрева под закалку  $T_{max}$ , обеспечивающей максимальную твердость, и величины максимальной твердости от содержания углерода в сплаве (пунктиром указана полоса разброса, соответствующая отклонению  $T_{max}$  на 0,5 единицы  $HRC$  от максимального значения). В целом наблюдается хорошее согласие с экспериментом; отличия несколько увеличиваются при высоких температурах нагрева.

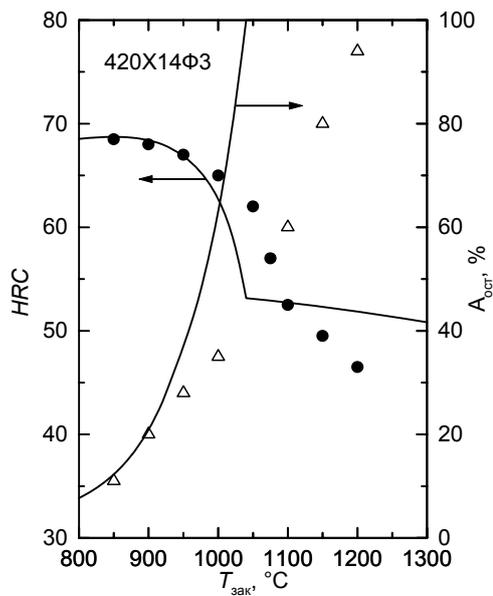
а)



б)



в)



г)

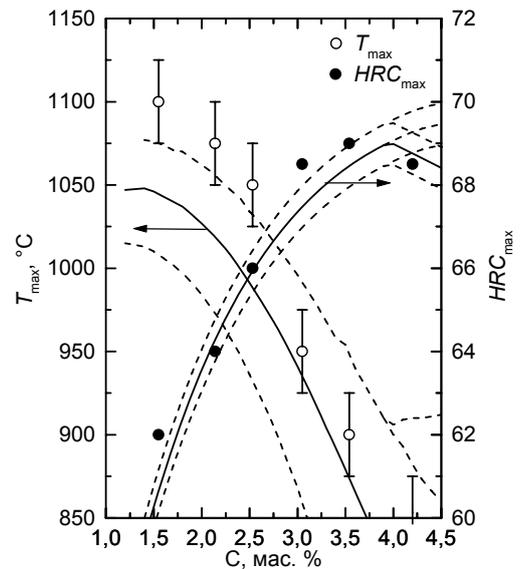


Рисунок 44 — Сопоставление результатов эксперимента и расчёта:

а, б, в — твёрдость и количество остаточного аустенита в сплавах с различным содержанием углерода после заковки от различных температур

(точки — эксперимент, линии — расчёт);

г — зависимость температуры заковки на максимальную твёрдость  $T_{\max}$  и величины максимальной твёрдости  $HRC_{\max}$  от содержания углерода в сплаве

В изученном диапазоне температур и составов все сплавы находятся в области равновесия  $\gamma$ -твёрдого раствора (аустенита) и карбида  $(Cr, Fe)_7C_3$ ; лишь у сплава с 4,2 %C ниже 940 °C фигуративная точка оказывается в трёхфазной области  $\gamma + M_7C_3 + M_3C$ . С ростом содержания углерода в сплавах количество карбида  $M_7C_3$  растёт, а равновесное содержание хрома в нём снижается. При этом  $\gamma$ -фаза обогащается углеродом и обедняется хромом (рис. 45).

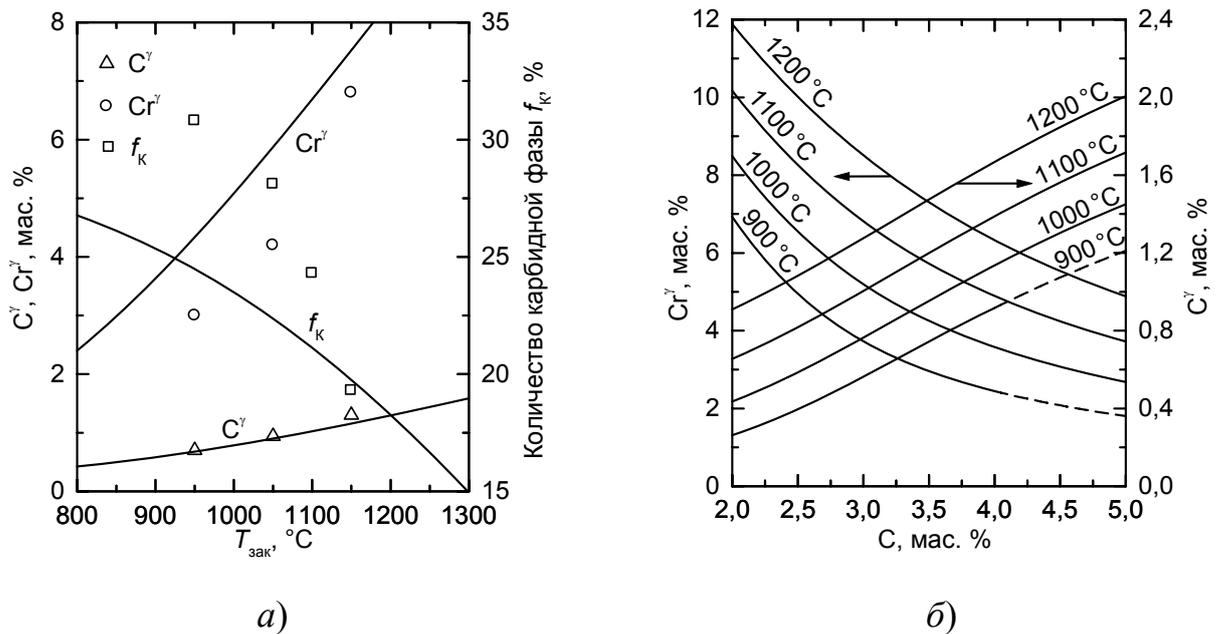


Рисунок 45 — Концентрация элементов в аустените и количество карбидной фазы в сплаве 300X14Ф3 после нагрева до различных температур (а; точки — эксперимент, линии — расчёт) и рассчитанное содержание хрома и углерода в аустените при различных температурах (б) в зависимости от общего содержания углерода в сплавах

Таким образом, предложенная методика прогнозирования структуры и твердости в зависимости от температуры нагрева под закалку показала хорошую согласованность с экспериментом и для хромованадиевых чугунов, что позволяет давать рекомендации по проведению оптимальной термической обработки.

### **3.4 МЕТОДЫ ПОДБОРА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАДАННОЙ ТВЕРДОСТИ НА ОСНОВАНИИ РАЗРАБОТАННОЙ МОДЕЛИ**

Использование разработанной методики помогает решить часто возникающую задачу, связанную с подбором химического состава сплава для заданной твердости, а также рассчитать изменение твердости при изменении химического состава.

Если удерживать содержание углерода постоянным, то легко просчитать твердость сплава после закалки в зависимости от содержания хрома, варьируя при этом температуру нагрева под закалку.

Аналогичный расчет можно провести, считая содержание хрома постоянным, но изменяя содержание углерода при различных температурах нагрева под закалку.

Результаты подобного расчета представлены на рисунках 46 – 49 для белого чугуна 300X28H2, 280X28Г2 и 390X28Г3, а на рисунке 50 показаны расчетные зависимости твердости в зависимости от температуры нагрева под закалку для различного содержания марганца при постоянном содержании углерода и хрома.

Разработанная методика позволяет не только рассчитать фазовый состав и твердость конкретного сплава после закалки от той или иной температуры, но и, сделав такие расчёты для разных составов, построить карты твердости, количества остаточного аустенита и т.п. — к примеру, после закалки от определённой температуры. Примеры таких карт приведены на рисунках 51 и 52. Их использование позволяет наглядно выбирать области составов, обеспечивающих требуемую структуру и твердость сплавов.

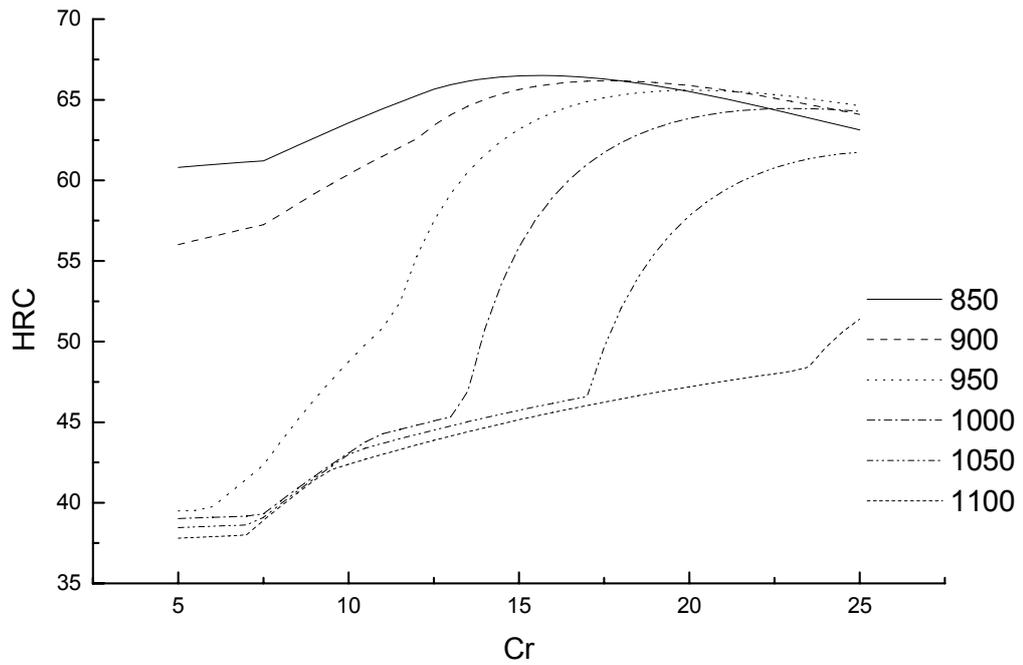


Рисунок 46 — Изменение твердости сплава, содержащего 3% С и 1,41% Ni, в зависимости от содержания хрома для различных температур нагрева под закалку

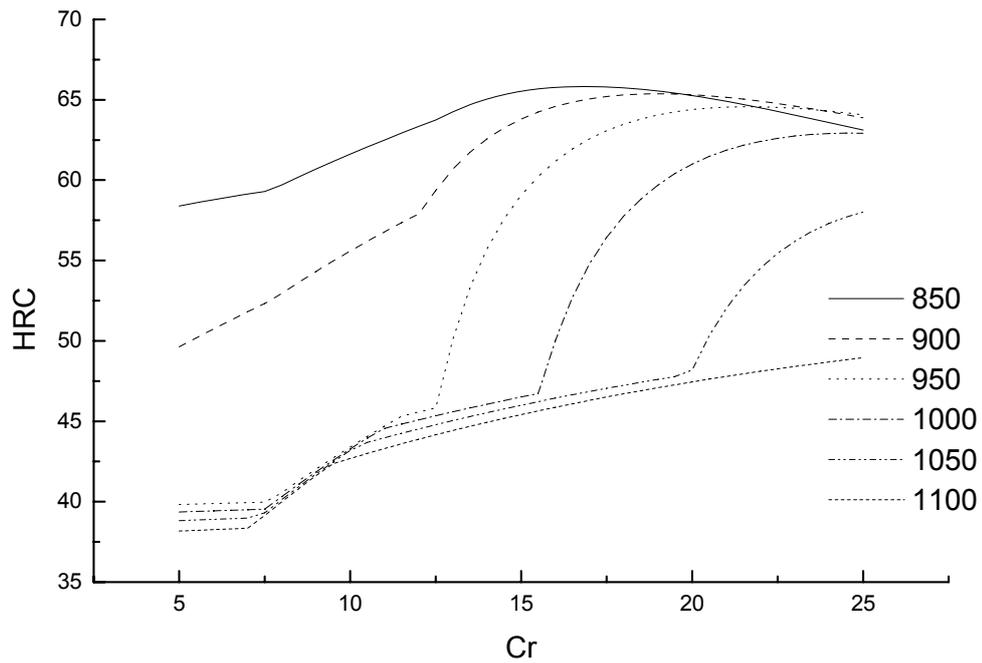


Рисунок 47 — Изменение твердости сплава, содержащего 3,03% С и 1,6% Mn, в зависимости от содержания хрома для различных температур нагрева под закалку

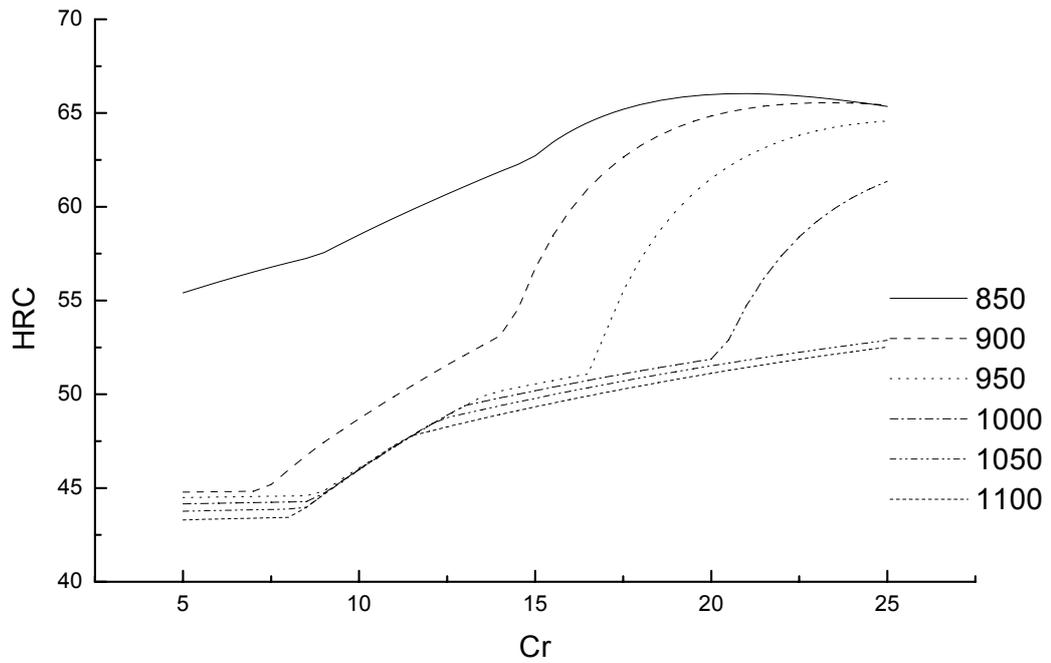


Рисунок 48 — Изменение твердости сплава, содержащего 3,5 % С и 2,8 % Мп, в зависимости от содержания хрома для различных температур нагрева под закалку

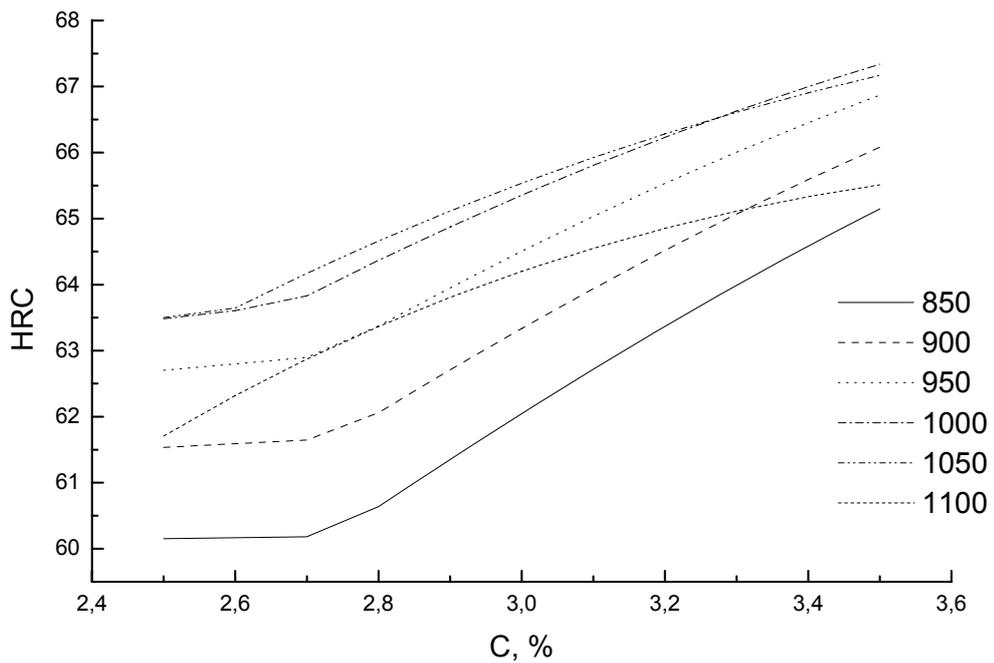


Рисунок 49 — Изменение твердости сплава, содержащего 28% Cr, в зависимости от содержания углерода для различных температур нагрева под закалку

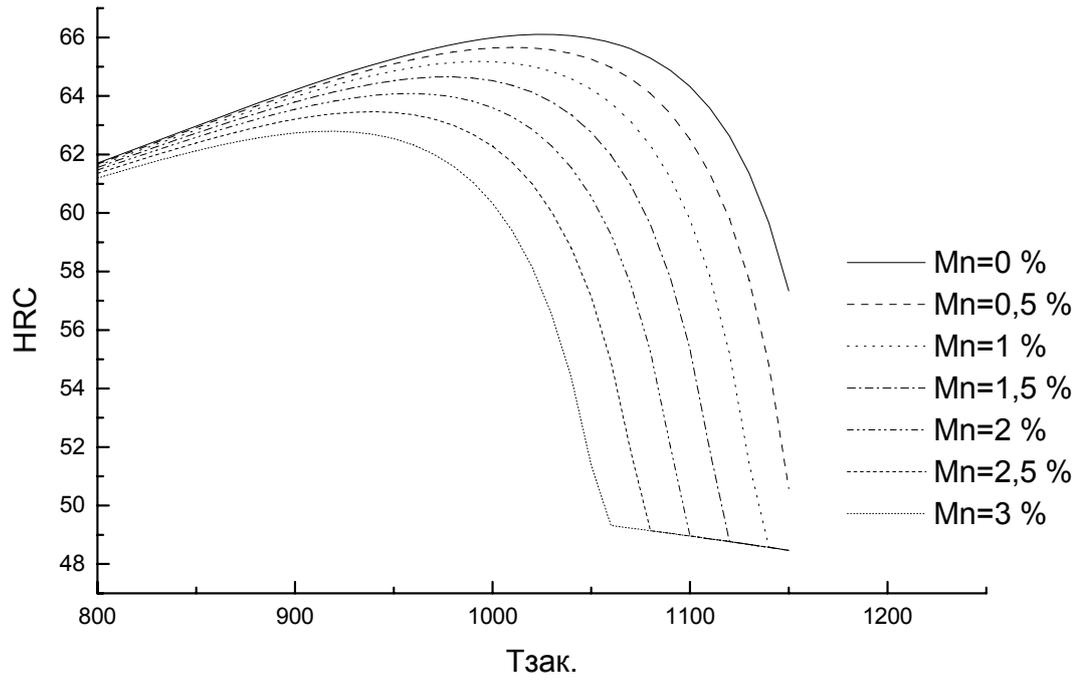


Рисунок 50 — Изменение твердости сплава, содержащего 3% С и 26% Cr, в зависимости от температуры нагрева под закалку для различного содержания марганца

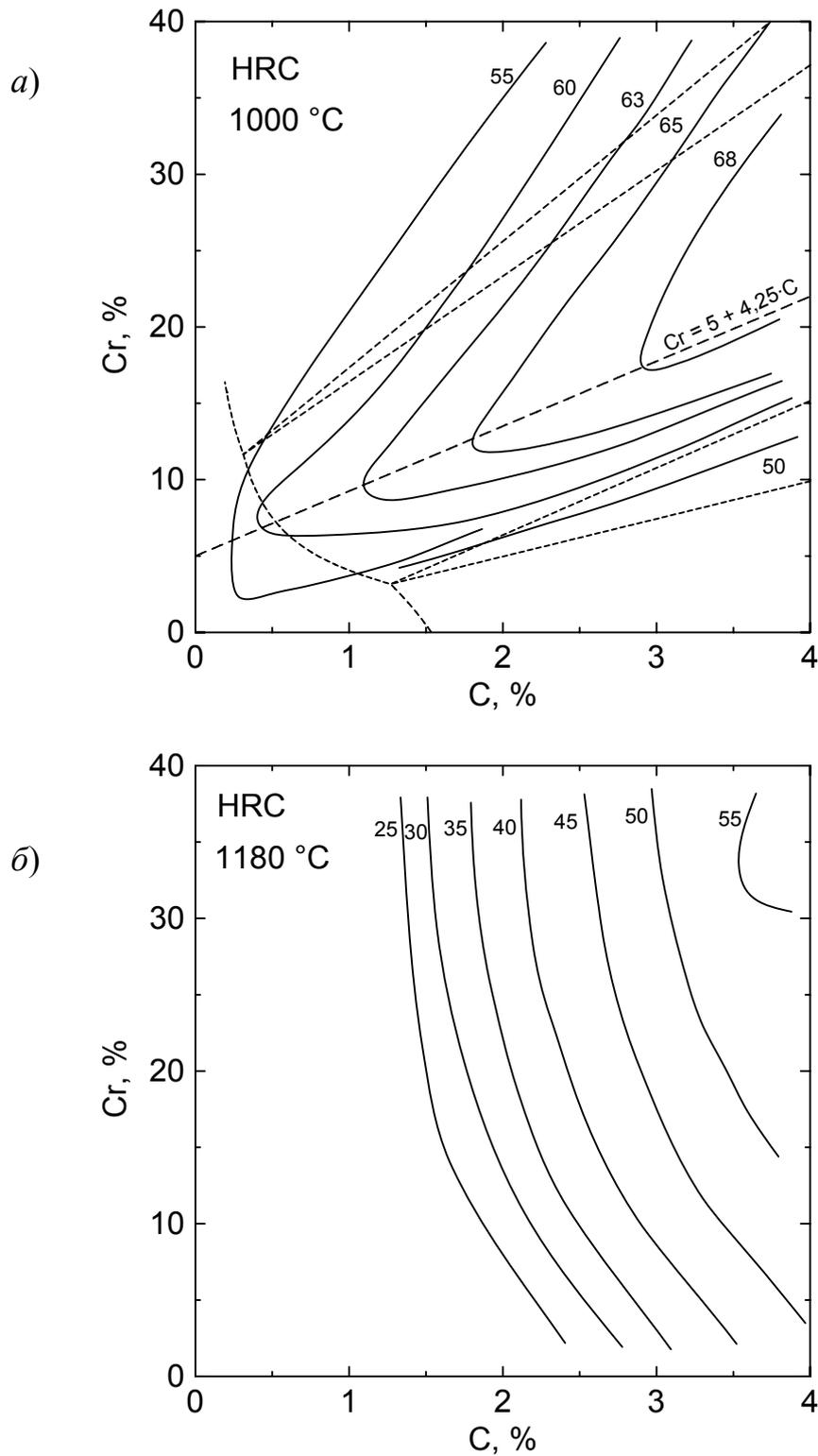


Рисунок 51 — Расчётные карты твёрдости по Роквеллу (указана цифрами у кривых) тройных сплавов Fe–Cr–C после закалки от 1000 (а) и 1180 °C (б). Пунктиром показаны линии областей диаграммы состояния при 1000 °C (ср. рисунок 7). Линия  $Cr = 5 + 4,25 C$  на рисунке а указывает составы, в которых данная твёрдость достигается при минимальном содержании хрома

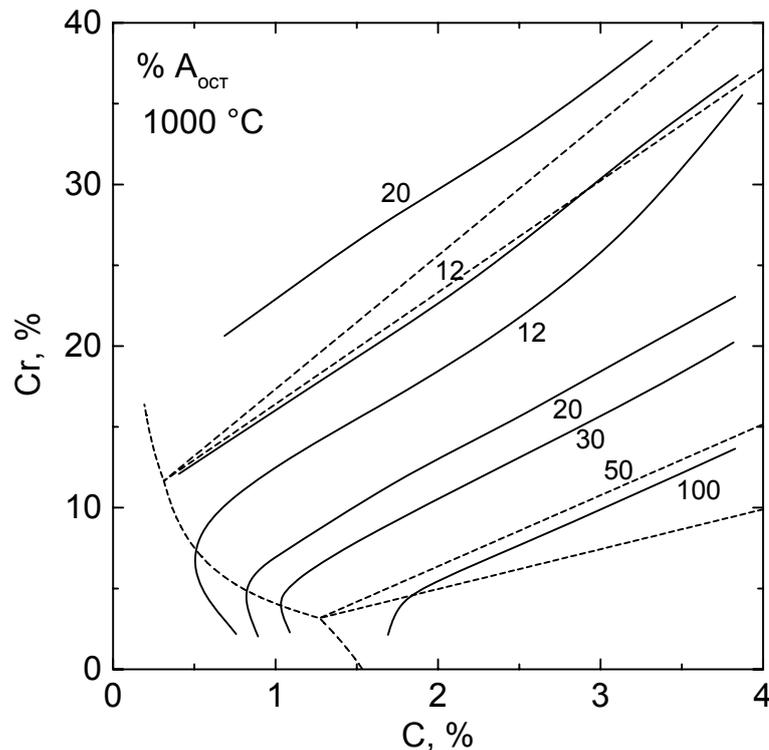


Рисунок 52 — Расчётная карта количества остаточного аустенита (указано цифрами у кривых в процентах) в тройных сплавах Fe–Cr–C после закалки от 1000 °С.

Пунктиром показаны линии областей диаграммы состояния при 1000 °С  
(ср. рисунок 7)

### 3.5 ПОДБОР СПЛАВА ДЛЯ ПЕСКОВЫХ НАСОСОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ

Песковые насосы используются при перекачке пульпы, то есть смеси воды, песка и гальки на горно-обогатительных и горно-металлургических предприятиях, теплоэлектростанциях, предприятиях по производству цемента, алмазо- и золотодобывающих предприятиях, технологических линиях дробления, обогащения полезных ископаемых и т.п. Традиционно многие детали таких насосов изготавливаются из чугуна типа 300Х28Н2, содержащего высокое количество хрома и легированного никелем. Никель вводится с двойкой целью: во-первых, он увеличивает прокаливаемость чугуна, а, во-вторых, повышает ударную вязкость мартенсита, возникающего при закалке и самоотпуске этих чугунов. Поскольку при повышении содержания хрома наблюдается снижение ударной вязкости, а никель

является дорогим легирующим элементом, то возникает идея заменить традиционный сплав на сплав с более низким содержанием легирующих элементов, по возможности без никеля. По этой причине было проведено исследование, в котором сделана попытка провести изменение состава чугуна, но так, чтобы оставить постоянной концентрацию легирующих элементов в аустените, находящемся в равновесии с карбидами. Обзор работ по материалам для песковых насосов [1, 14] свидетельствует о том, что иногда используются чугуны, содержащие 18% Cr и 3% C. Литейные цехи, которые производят отливки, обычно имеют термические печи с рабочими температурами не выше 1000°C. поэтому мы ограничили свой анализ составами, которые дают максимальную твердость при закалке от 950°C. С помощью разработанной программы были подобраны составы чугунов, содержащих 3% Mn; 12, 18, 24 и 28% Cr и такую концентрацию углерода, чтобы максимальная твердость достигалась при закалке от температур, близких к 950°C. Фактически это означает, что рассматриваются сплавы, у которых фигуративные точки составов лежат на одной коноде. Результаты проведенных нами расчетов составов для 12, 18, 24 и 28% Cr показаны в таблицах 9 – 12. В этих же таблицах даны значения температуры закалки на максимальную твердость, твердость после закалки от этой температуры и твердость после закалки от 950°C. Поскольку эти составы лежат на одной коноде, то аустенит этих чугунов, образующийся при нагреве до температуры максимума твердости, имеет один и тот же состав; так, в случае 12% Cr состав аустенита 6,51% Cr и 0,42% C. Но количество карбидной фазы увеличивается с увеличением концентрации углерода, и по этой причине общая твердость сплава увеличивается.

Таблица 9 — Результаты расчета для 12% Cr

%Cr	%C	T <sub>max</sub>	HRC(950)	HRC(T <sub>max</sub> )
10,68	1	953	58,8	58,8
13,99	1,5	951	60,5	60,5
17,29	2	949	62,0	62,0
20,6	2,5	946	63,4	63,4
23,9	3	943	64,7	64,7
27,21	3,5	941	65,9	65,9
30,51	4	937	67,0	67,0

Таблица 10 — Результаты расчета для 18% Cr

%Cr	%C	T <sub>max</sub>	HRC(950)	HRC(T <sub>max</sub> )
10,71	1	954	58,8	58,8
14,026	1,5	952	60,5	60,5
17,34	2	949	62,0	62,0
20,66	2,5	947	63,4	63,4
23,97	3	944	64,7	64,7
27,29	3,5	941	65,9	65,9
30,6	4	938	67,0	67,0

Таблица 11 — Результаты расчета для 24% Cr

%Cr	%C	T <sub>max</sub>	HRC(950)	HRC(T <sub>max</sub> )
11,24	1	959	58,4	58,4
14,6	1,5	957	60,1	60,1
17,95	2	955	61,7	61,7
21,31	2,5	952	63,2	63,2
24,66	3	950	64,5	64,5
28,02	3,5	947	65,7	65,7
31,37	4	944	66,9	66,9

Таблица 12 — Результаты расчета для 28% Cr

%Cr	%C	T <sub>max</sub>	HRC(950)	HRC(T <sub>max</sub> )
10,87	1	961	57,8	57,9
14,3	1,5	960	58,9	58,9
17,73	2	958	60,0	60,0
21,16	2,5	955	61,0	61,0
24,59	3	953	62,1	62,1
28,02	3,5	950	63,1	63,1
31,45	4	947	64,2	64,2

Однако во многих случаях закалка, даже от сравнительно низких температур, изготовителями деталей из износостойких чугунов не применяется с целью снижения стоимости продукции. Так, на ЗАО «Метаб» (г. Челябинск) детали песковых насосов отливают из сплава 300X28H2 и используют без дальнейшей термической обработки.

Для этого предприятия было проведено исследование, целью которого являлся поиск сплавов для деталей песковых насосов, заменяющих сплав 300X28H2. Для снижения стоимости сплава содержание дорогого никеля было предложено уменьшить до 0,8%, частично заменив его марганцем.

Твердость деталей из традиционного сплава 300X28H2 составляет около 48 HRC. Чтобы предложенные для замены сплавы имели износостойкость, не меньшую износостойкости сплава 300X28H2, подбирались составы, имеющие близкую твердость при условии отсутствия последующей термической обработки. Учитывая высокую устойчивость переохлаждённого аустенита в сплавах, легированных хромом и/или марганцем, охлаждение после литья фактически соответствует закалке от температуры солидуса (или немного более низкой, учитывая возможное выделение небольшого количества вторичных карбидов в ходе охлаждения). При расчётах мы приняли литое состояние соответствующим закалке от 1180 °C на основании данных [104] — см. рисунок 51, б.

Было предложено 2 группы сплавов, содержащих:

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

Для испытания предложенных составов на ЗАО «Метаб» было выплавлено 8 чугунов, химический состав и твердость которых приведены в таблице 13.

Таблица 13 — Химический состав и твердость экспериментально выплавленных чугунов

№ плавки	Химический состав, %							Твердость HB	Твердость HRC
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni		
66	3,03	1,6	1,23	0,031	0,015	26,5	0,86	477	49
67	3,50	2,8	1,31	0,043	0,040	26,2	0,08	495	51
4	1,58	1,94	0,61	0,050	0,16	29,4	0,8	363–375	39–40
5	2,07	2,12	0,82	0,036	0,16	34,1	0,78	444	47
16	2,3	2,12	0,68	0,032	0,13	33,0	0,70	444	47
19	2,65	3,38	0,90	0,033	0,084	20,08	0,93	444-460	47–48
20	2,61	3,56	0,98	0,031	0,032	21,7	0,97	477	49
21	2,84	3,4	1,09	0,036	0,029	23,0	0,70	495	51

В ходе эксперимента были исследованы структуры сплавов из 66 и 67 плавки. А также для этих проведено исследование зависимости твердости и количества остаточного аустенита в зависимости от температуры нагрева под закалку (см. главу 3).

Отлитые из экспериментальных чугунов, за исключением плавки № 4 с пониженным содержанием углерода, детали песковых насосов имели твердость 444–495 HB (47–51 HRC) и показали износостойкость, в ряде случаев не уступающую износостойкости исходного сплава с 2 %Ni.

Об эффективности предложенных сплавов свидетельствует акт внедрения ЗАО «Метаб» (Приложение 1).

### 3.6 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Проведено экспериментальное исследование структуры и твёрдости ряда высокохромистых сплавов, в том числе дополнительно легированных ванадием, после закалки. Количество остаточного аустенита и твердость показали хорошее согласие с результатами расчёта по разработанной модели.

2. Сравнение результатов расчёта с литературными экспериментальными данными для сплавов с различным содержанием хрома и углерода также показывают хорошее согласие, что свидетельствует об адекватности предлагаемой модели.

3. Экспериментально показано, что коэффициент распределения марганца между  $\gamma$ -матрицей и карбидами в изучаемых сплавах близок к единице.

4. Расчётным путём построены карты твёрдости и количества остаточного аустенита сплавов после закалки от различных температур в зависимости от содержания углерода и хрома в сплаве. Осуществлён подбор ряда составов, заменяющих чугуны 300X28H2 для песковых насосов, в которых никель частично заменён марганцем, при сохранении твёрдости и структурного состава в литом состоянии. Опробование этих сплавов в промышленных условиях показало, что их твёрдость и износостойкость, в ряде случаев не уступает износостойкости исходного сплава с 2 %Ni.

## ГЛАВА 4. ВОЗМОЖНОСТИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО УТОЧНЕНИЯ РАСЧЁТНОЙ МОДЕЛИ

Разработанная методика прогнозирования фазового состава и твёрдости высокохромистых сталей и чугунов демонстрирует возможность прогнозирования их поведения при термической обработке. Однако при разработке модели нами был сделан ряд упрощающих допущений. В данной главе будет показано, как можно уточнить расчётную модель путём учёта некоторых дополнительных факторов.

### 4.1 КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ КАРБИДОВ ПРИ НАГРЕВЕ СПЛАВОВ

При нагреве сплавов системы Fe–Cr–C на температуру закалки процесс растворения карбидов довольно медленный. Соответственно, состав твердого раствора, количество структурных составляющих и твердость сплава после закалки зависят не только от температуры нагрева, но и от времени выдержки. В данном разделе будет рассмотрена кинетика растворения карбидов на основе существующих экспериментальных данных.

#### 4.1.1 Модель кинетики растворения карбидов $(Cr,Fe)_7C_3$ в аустените

Для того, чтобы проанализировать кинетику растворения карбидов в сплавах системы Fe–Cr–C мы использовали экспериментальные диаграммы распада аустенита [104]. В таблице 14 приведены химические составы используемых чугунов, а также положения мартенситных точек после двадцатиминутной аустенизации при 1000 °C. А на рисунке 53 представлено положение этих сплавов на горизонтальном разрезе тройной диаграммы состояния Fe–Cr–C. Если сравнить положения мартенситных с расчетами по предложенной ранее формуле (23), то можно увидеть (рисунок 54), что экспериментальные значения на 70...100 °C вы-

ше расчетных. Данные отличия скорее всего связаны с тем, что выдержка 20 мин не обеспечивает переход сплава в состояние равновесия.

Таблица 14 — Химический состав и положения мартенситных точек высокохромистых чугунов, исследованных в [104]

Обозначение по [104]	Условное обозначение	Химический состав, мас. %		Температуры аустенитизации, °С	$M_s$ , °С
		С	Cr		
1АХ	210Х12	2,19	11,65	1000; 1100	193; < 20
1ВХ	210Х15	2,08	15,85	1000; 1125	252; < 20
1ДХ	210Х20	2,08	20,55	1000; —	286; < 20
2АХ	270Х12	2,65	12,65	1000; 1125	192; < 20
2ВХ	270Х15	2,67	14,95	1000; 1125	203; < 20
2ДХ	270Х20	2,67	20,75	1000; —	272; < 20
2ЕХ	300Х25	2,95	25,82	1000; —	294; < 20
3АХ	360Х12	3,51	12,2	1000; 1125	170; < 20
3ВХ	360Х15	3,58	14,45	1000; 1135	191; < 20
3ДХ	360Х20	3,62	20,35	1000; 1135	225; < 20
3ЕХ	370Х25	3,7	25,32	1000; 1150	271; < 20
4ВХ	410Х15	4,1	15,1	1000; 1150	187; < 20
4СХ	410Х18	4,13	18,22	1000; 1150	215; < 20
4ЕХ	430Х25	4,31	24,8	1000; 1150	238; < 20

В сплавах также присутствовали 0,7 %Mn; 1 %Si; 0...0,02 %Mo; 0,04 %S; 0,06 %P.

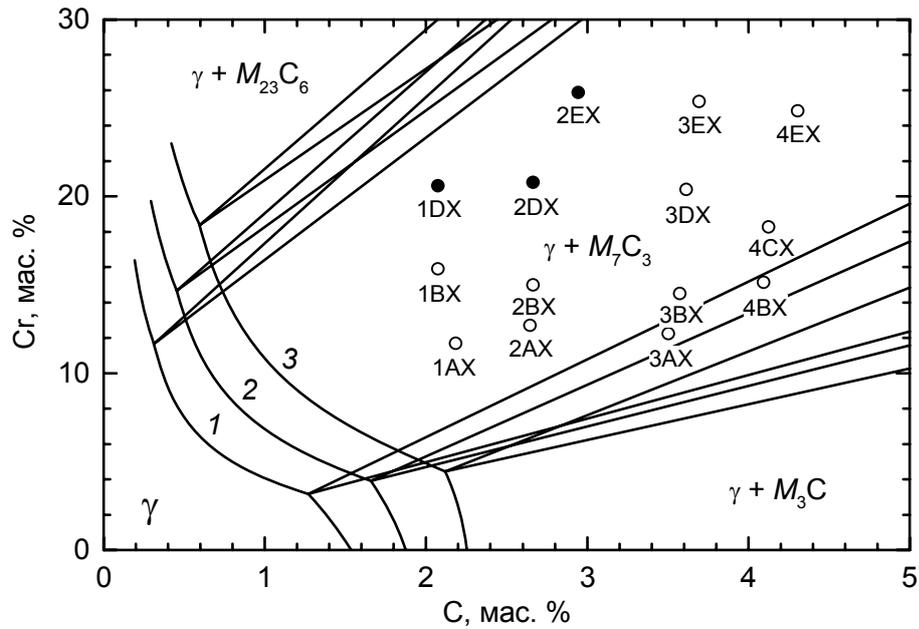


Рисунок 53 — Положение фигуративных точек сплавов, рассмотренных в [104], на тройных изотермических разрезах фазовой диаграммы равновесия системы Fe–Cr–C

1 — 1000; 2 — 1100; 3 — 1200 °C

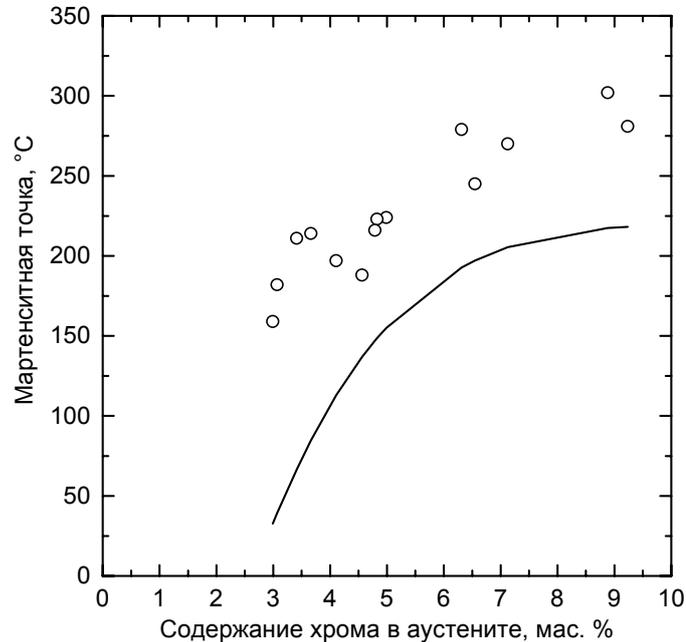


Рисунок 54 — Положение начала мартенситного превращения сплавов в зависимости от рассчитанного равновесного содержания Cr в  $\gamma$ -фазе при 1000 °C.

Точки — экспериментальные данные [104] (для выдержки 20 мин),

линия — расчёт по формуле (23)

Согласно работе [105], положение мартенситной точки при нагреве хромистых сталей на 1000 °С становится постоянным после выдержки от 20 до 150 минут. А по данным Н.М. Мирзаевой [3, 17], в сплаве 250X12 (2,58 %С; 12,3 %Cr; 0,87 %Mn; 0,33 %Si) мартенситная точка  $M_s$  после выдержки при 900...1100 °С непрерывно понижается, выходя на постоянный уровень через 1...10 ч. Очевидно, это обусловлено переходом углерода и хрома из карбидов в аустенит, и меняться  $M_s$  перестаёт тогда, когда количество карбидной фазы уменьшается до значения, отвечающего равновесию  $\gamma + M_7C_3$  при соответствующей температуре.

Скорость роста частицы карбида в аустените зависит от диффузии хрома в аустените. Диффузионно-контролируемое растворение, как и рост межфазной границы, описывается уравнением [110, 111]

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{r} D \frac{C^{\gamma/K} - C_{\infty}^{\gamma}}{C^K - C_{\infty}^{\gamma}}, \quad (59)$$

где  $C^{\gamma/K}$ ,  $C_{\infty}^{\gamma}$  и  $C^K$  — концентрации (хрома) соответственно в аустените (на границе раздела и вдали от неё) и в карбиде;  $r$  — радиус частицы;  $D$  — коэффициент диффузии (хрома);  $t$  — время. Концентрации  $C_{\infty}^{\gamma}$  и  $C^K$  связаны с долей карбидов  $f$  уравнением баланса

$$(1-f)C_{\infty}^{\gamma} + fC^K = C_0, \quad (60)$$

где  $C_0$  — общая концентрация (хрома) в сплаве. Поскольку равновесное количество карбидной фазы при соответствующей температуре по правилу рычага равно

$$f_p = \frac{C_0 - C^{\gamma/K}}{C^K - C^{\gamma/K}}, \quad (61)$$

то формула (59) преобразуется к виду

$$\frac{1-f_p}{f-f_p} r \cdot dr = D \cdot dt, \quad (62)$$

причём в ходе выдержки  $f$  изменяется от исходного значения  $f_i$  до  $f_p$ . Далее можно рассмотреть два предельных случая.

1. Крупные карбидные частицы практически не изменяют свой размер в ходе выдержки и растворение происходит за счет мелких вторичных карбидов, а значит  $r$  — это средний радиус мелких частиц, и при выделении карбидов

$$f - f_H = \frac{1}{V} \cdot \frac{4\pi}{3} r^3, \quad (63)$$

где  $V$  — объём сплава, приходящийся в среднем на одну частицу. Если выразить отсюда  $r$ , подставить в (62) и проинтегрировать, то получим

$$\int_{f_H}^f \frac{df}{(f - f_H)^{1/3} \cdot (f_P - f)} = \int_0^t \left( \frac{4\pi\sqrt{3}}{V} \right)^{2/3} \frac{D}{1 - f_P} \cdot dt. \quad (64)$$

Можно ввести новую переменную  $\varphi = \frac{f - f_H}{f_P - f_H}$ , тогда для малых  $\varphi$  [106]:

$$\int_0^\varphi \frac{d\varphi}{\varphi^{1/3} \cdot (1 - \varphi)} \approx \int_0^\varphi \frac{d(-\ln(1 - \varphi))}{(-\ln(1 - \varphi))^{1/3}} = \frac{3}{2} (-\ln(1 - \varphi))^{2/3}, \quad (65)$$

следовательно

$$\varphi = \frac{f - f_H}{f_P - f_H} = 1 - \exp \left[ - \frac{8\pi\sqrt{2}}{3V} \cdot \frac{(f_P - f_H)^{1/2}}{(1 - f_P)^{3/2}} \cdot (Dt)^{3/2} \right], \quad (66)$$

или

$$f = f_P - (f_P - f_H) \cdot \exp(-(\alpha_3 Dt)^{3/2}), \quad (67)$$

где постоянная

$$\alpha_3 = 4 \left( \frac{\pi\sqrt{2}}{3V} \right)^{2/3} \frac{(f_P - f_H)^{1/3}}{1 - f_P}. \quad (68a)$$

В обратном случае растворения частиц выражение примет вид

$$\alpha_3 = 4 \left( \frac{\pi\sqrt{2}}{3V} \right)^{2/3} \frac{(f_H - f_P)^{1/3}}{1 - f_P}. \quad (68b)$$

Если сравнить численные решения формул (65)–(67) с точным решением уравнения (64), то видно, что они мало отличаются во всем интервале значений  $\varphi = 0 \dots 1$ .

2. Выделение мелких карбидов незначительно, основной вклад вносят выделяющиеся крупные частицы, которые имеют первоначальный радиус  $R$  и объемную долю

$$f_H = \frac{1}{V} \cdot \frac{4\pi}{3} R^3. \quad (69)$$

При увеличении карбида на  $\rho$  ( $\rho \ll R$ ), объемная доля карбидов будет примерно равна

$$f_K \approx f_H + \frac{1}{V} \cdot 4\pi R^2 \rho. \quad (70)$$

Здесь величина  $\rho$  соответствует  $r$  в формуле (62), и аналогичные выкладки приводят к выражению

$$\varphi = \frac{f - f_H}{f_P - f_H} = 1 - \exp \left[ -\frac{4\pi R^2}{V} \left( \frac{2Dt}{(f_P - f_H) \cdot (1 - f_P)} \right)^{1/2} \right], \quad (71a)$$

или

$$f = f_P - (f_P - f_H) \cdot \exp \left[ -(\alpha_1 Dt)^{1/2} \right], \quad (71b)$$

где

$$\alpha_1 = 2 \left( \frac{36\pi}{V} \right)^{2/3} \frac{(f_H)^{4/3}}{(f_P - f_H) \cdot (1 - f_P)}. \quad (72a)$$

В случае растворения частиц

$$\alpha_1 = 2 \left( \frac{36\pi}{V} \right)^{2/3} \frac{(f_H)^{4/3}}{(f_H - f_P) \cdot (1 - f_P)}. \quad (72b)$$

Можно выразить (67) и (71б) в общем виде

$$f = f_P + (f_H - f_P) \cdot \exp \left[ -(\alpha Dt)^n \right]. \quad (73)$$

Далее необходимо два раза прологарифмировать:

$$\ln(-\ln(1 - \varphi)) = \ln \left( -\ln \frac{f - f_P}{f_H - f_P} \right) = n \ln \alpha D + n \cdot \ln t. \quad (74)$$

Чтобы найти карбидную долю  $f$ , используем формулу (23). В случае если положение рассчитанной мартенситной точки совпадет с положением экспериментально найденной мартенситной точки при некоторых значениях выдержки и температуры  $T_{\text{эКВ}}$ , то доля карбида  $f$  будет приниматься раной равновесной  $f_P$ . Однако, следует иметь ввиду, что равновесное содержание хрома в карбиде  $M_7C_3$  имеет довольно слабую температурную зависимость: при  $750^\circ\text{C}$   $y_{\text{Cr}}^{\text{K}} = 0,51$ , а при  $1250^\circ\text{C}$   $y_{\text{Cr}}^{\text{K}} = 0,48$ . Значение  $f_P$  при некоторой температуре мы можем рассчитать, а значе-

ние  $f_{II}$  можно менять, чтобы получить линейные графики в координатах  $\ln(-\ln(1-\varphi)) - \ln t$ . Для сплава 250X12 мы получили  $f_{II}=0,28$ ; это наибольшая доля карбида  $M_7C_3$ , которая может содержаться в этом сплаве.

В таблице 15 представлены полученные данные для температур выдержки 920, 1000 и 1100 °С для сплава 250X12. А на рисунке 55 показаны графики в координатах  $\ln(-\ln(1-\varphi))$  от  $\ln t$ . Следует отметить, что в источниках [3, 17] рассмотрена температура выдержки 900 °С. Однако, согласно расчетам, температуру следует увеличить до 920 °С.

При рассмотрении параметров  $n \ln \alpha D$  и  $n$  (таблица 15), которые были найдены методом наименьших квадратов, видно снижение  $n$  с увеличением температуры. Однако вывести зависимость этого параметра от температуры из имеющихся данных не получится. Примем значение  $n$  постоянным и равным 1/2.

Таблица 15 — Рассчитанные параметры кинетики растворения карбидов для сплава 250X12 [расчет по 3, 17]

$T, ^\circ\text{C}$	$f_K^{\text{равн}}$	$M_s^{\text{равн}}, ^\circ\text{C}$	$y_{\text{Cr}}^{\text{K}}$	$t, \text{мин}$ (эксп.)	$M_s, ^\circ\text{C}$ (эксп.)	$T_{\text{ЭКВ}}, ^\circ\text{C}$	$f_K$	$n \ln \alpha D$	$n$
920	0,2234	189	0,5034	20	293	773	0,2476	-3,085	1,003
				30	241	854	0,2354		
				60	206	899	0,2274		
				570	188	921	0,2232		
				1200	186	923	0,2228		
1000	0,2060	113	0,4984	6	246	847	0,2366	-1,467	0,707
				20	173	938	0,2198		
				30	142	971	0,2127		
				60	116	997	0,2067		
				600	104	1009	0,2038		
				1200	111	1002	0,2055		
1100	0,1795	-1	0,4912	6	95	1017	0,2019	-0,353	0,415
				20	40	1066	0,1891		
				60	8	1093	0,1815		
				600	-1	1100	0,1795		
				1200	-2	1101	0,1792		

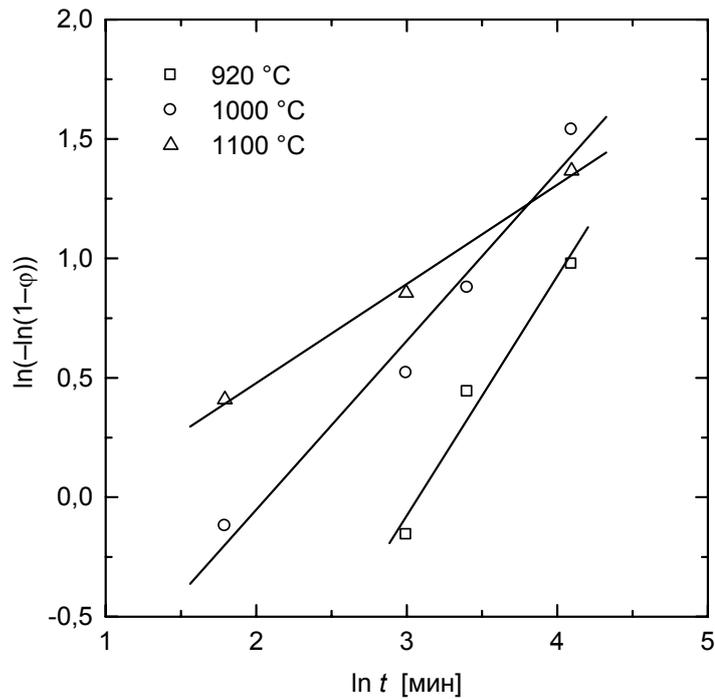


Рисунок 55 — Линейные графики  $\ln(-\ln(1-\phi))$  от  $\ln t$  для сплава 250X12.

Исходя из данных таблицы 15 энергия активации  $Q = 168,6$  кДж/моль. Если же значение  $n$  мы считаем постоянным и равным  $1/2$ , тогда  $\alpha$  (72б) будет зависеть от температуры. Преобразуем уравнение (71б):

$$y = \frac{1}{n} \ln \left( -\ln \frac{f - f_P}{f_H - f_P} \right) - \ln \frac{(f_H)^{4/3} \cdot t}{(f_H - f_P) \cdot (1 - f_P)} = \ln \beta_1 - \frac{Q}{RT}, \quad (75)$$

где  $\beta_1 = 2D_0 \left( \frac{36\pi}{V} \right)^{2/3}$  а коэффициент диффузии  $D = D_0 \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right)$ . Полученные значения  $y$  нанесем на график (рисунок 56) в зависимости от  $1/T$  для  $t = 20$  мин. Проведем прямую методом наименьших квадратов и получим  $\ln \beta_1 = 15,59$  и  $Q = 200,4$  кДж/моль.

В конечном итоге, доля карбидной фазы может быть рассчитана из следующего уравнения:

$$f = f_P + (f_H - f_P) \cdot \exp \left[ - \left( \beta_1 \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right) \cdot \frac{(f_H)^{4/3}}{(f_H - f_P)(1 - f_P)} t \right)^{1/2} \right]. \quad (76)$$

В частном случае сплава 250X12:  $\beta_1 = 5,93 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$ ;  $Q = 200 \text{ кДж/моль}$ ;  $f_H = 0,280$ . Равновесную долю карбида  $f_P$  можно вычислить при расчете равновесия  $\gamma + M_7C_3$  при определенной температуре. Зная долю карбидной фазы  $f$ , можно найти состав аустенита, используя правило рычага:

$$C_{Cr} = \frac{C_{Cr}^{\text{общ}} - C_{Cr}^K f}{1 - f}; \quad C = \frac{C^{\text{общ}} - C^K f}{1 - f}, \quad (77a)$$

где  $C_{Cr}^{\text{общ}}$  и  $C^{\text{общ}}$  — содержание хрома и углерода в сплаве. Массовые доли хрома и углерода в карбиде

$$C_{Cr}^K = \frac{51,996 \cdot 7 y_{Cr}^K}{51,996 \cdot 7 y_{Cr}^K + 55,845 \cdot 7(1 - y_{Cr}^K) + 12,011 \cdot 3};$$

$$C^K = \frac{12,011 \cdot 3}{51,996 \cdot 7 y_{Cr}^K + 55,845 \cdot 7(1 - y_{Cr}^K) + 12,011 \cdot 3}, \quad (77b)$$

и затем по формуле (23) — мартенситную точку сплава. Данные расчёта карбидной доли  $f$  для сплава 250X12 представлены на рисунке 57, данные расчета положения мартенситной точки на рисунке 58. Видно, хорошее согласование расчета с экспериментальными данными [3, 17].

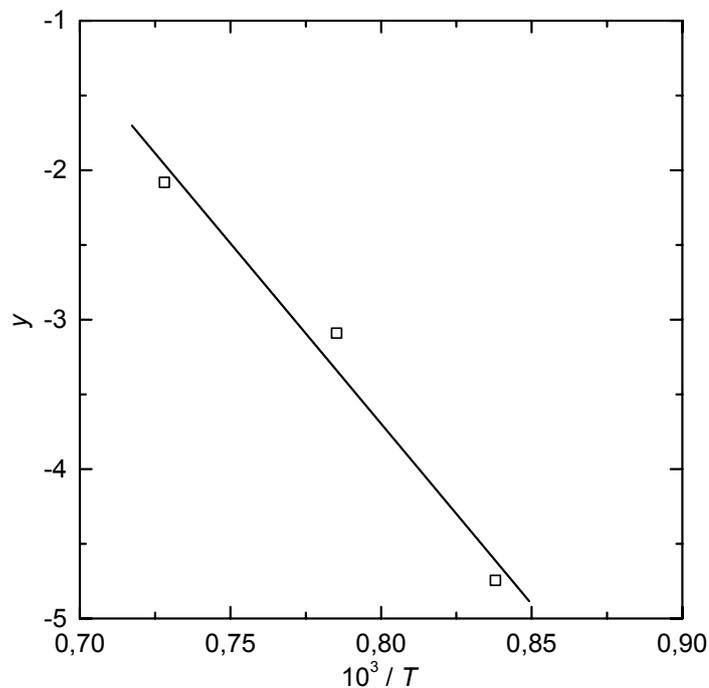


Рисунок 56 — График для нахождения коэффициентов по формуле (75) для сплава 250X12 ( $t = 20 \text{ мин}$ )

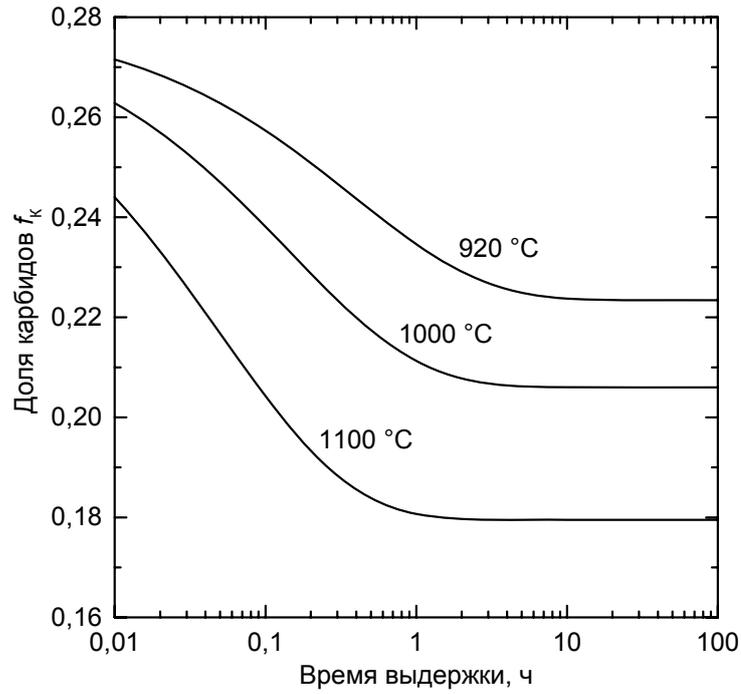


Рисунок 57 — Расчётное изменение доли карбидной фазы для сплава 250X12 в зависимости от времени выдержки

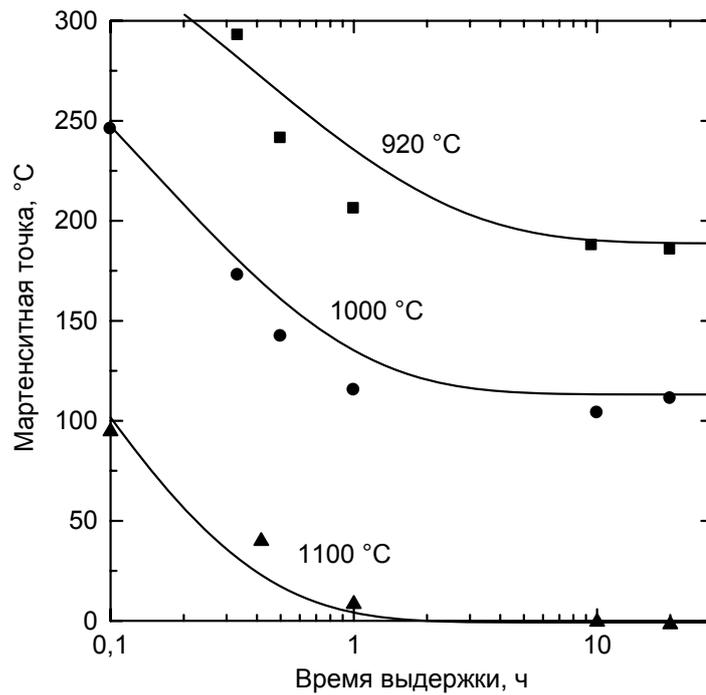


Рисунок 58 — Расчетное изменение положения  $M_s$  для сплава 250X12 в зависимости от времени выдержки

Точки — экспериментальные данные [3, 17],  
линии — расчёт по формулам (76) и (23)

Рассмотрим сплав 2АХ [104]. Его химический состав близок к химическому составу сплава 250Х12 [3, 17]. После выдержки при 1000 °С в течении 20 минут  $M_s=197$  °С. Для этой мартенситной точки карбидная доля  $f$  равна 0,2349, а равновесная карбидная доля  $f_P$  для этой температуры равна 0,2150. Если примем  $f_H=0,2885$ , то при двадцатиминутной выдержке  $\varphi=0,7293$ . Энергии активации можно считать одинаковыми, поскольку сплавы имеют одинаковый тип карбида. А значит меняться будет величина  $\beta_1$ .

$$\beta_1 = \frac{(-\ln(1-\varphi))^2 (f_H - f_P)(1 - f_P)}{(f_H)^{4/3}} \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \cdot \frac{1}{t} = 4,16 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}. \quad (78)$$

Подставим это значение в расчет температуры мартенситного превращения для других сплавов [104]. На рисунке 59 *a* показаны рассчитанные таким образом мартенситные точки. За исходную долю карбида  $f_H$  принимали максимальную долю возможную при данном химическом составе. Видно, что расчетный график сильно отличается от экспериментального. Для уточнения параметра  $\beta_1$  для каждого из рассматриваемых сплавов было подобрано такое значение карбидной доли  $f_{\text{э}}$ , при котором расчетное и экспериментальное значения мартенситных точек при 1000 °С совпадают. Результаты представлены в таблице 16. Используя формулу (78) можно рассчитать параметр  $\beta_1$  для рассматриваемых сплавов, а затем вывести зависимость  $\beta_1$  от  $f_P$  (рис. 60 *a*)

$$\ln \beta_1 = 17,014 - 9,306 f_P \text{ [мин}^{-1}\text{]}. \quad (79)$$

Теперь отклонение расчетных значений мартенситных точек от экспериментальных значительно меньше.

Рассмотрим зависимость энергии активации от химического состава. Используя формулу (75), запишем новое выражение:  $z = \frac{1}{n} \cdot \ln \frac{-\ln(1-\varphi)}{-\ln(1-\varphi_{\text{э}})}$ , которое равно  $\frac{\Delta Q}{RT}$ , где  $\Delta Q$  — это разница между реальной энергией активации определенного сплава и энергией активации принятой нами ранее ( $Q=200$  кДж/моль), а  $\varphi$  и  $\varphi_{\text{э}}$  соответствуют  $f$  и  $f_{\text{э}}$ . На рисунке 61, *a*. показана зависимость параметра  $z$

от  $y_{Cr}^K$ . Можно провести две прямые, которые пересекаются при  $y_{Cr}^K = 0,5732$ . Зная энергию активации для сплава 2АХ ( $y_{Cr}^K = 0,4982$ ), получим:

$$Q = \begin{cases} 258,0 - 116,5 y_{Cr}^K & \text{при } y_{Cr}^K \leq 0,5732; \\ 115,0 + 133,0 y_{Cr}^K & \text{при } y_{Cr}^K > 0,5732, \text{ кДж/моль.} \end{cases} \quad (80)$$

После получения уточненных значений энергий активации для всех рассматриваемых составов по формуле (80), пересчитаем  $\beta_1$  (рис. 60, б) и выведем новое выражение:

$$\ln \beta_1 = 17,406 - 9,653 f_p \text{ [мин}^{-1}\text{]}. \quad (81)$$

Теперь согласие расчетных положений мартенситных точек с экспериментальными довольно хорошее (рис. 59, б). Среднее квадратичное отклонение составляет 9,2 °С. А энергия активации не зависит от состава карбида (рис. 61, б).

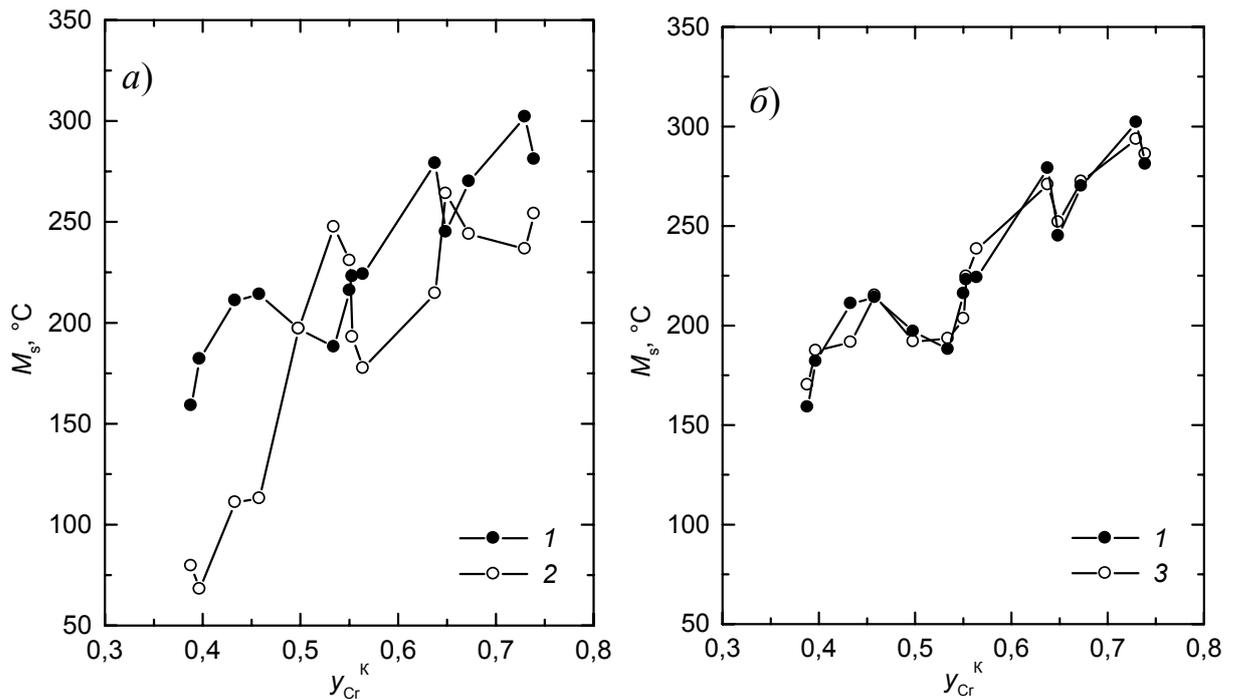


Рисунок 59 — Изменение  $M_s$  после выдержки 20 минут при 1000 °С

в зависимости от равновесного значения  $y_{Cr}^K$ .

1 — эксперимент [104];

2 — расчёт по (76) и (23) для значений  $Q = 200$  кДж/моль и  $\beta_1 = 4,16 \cdot 10^6$  мин<sup>-1</sup>;

3 — расчёт для значений  $Q$  и  $\beta_1$ , определяемых по формулам (80) и (81)

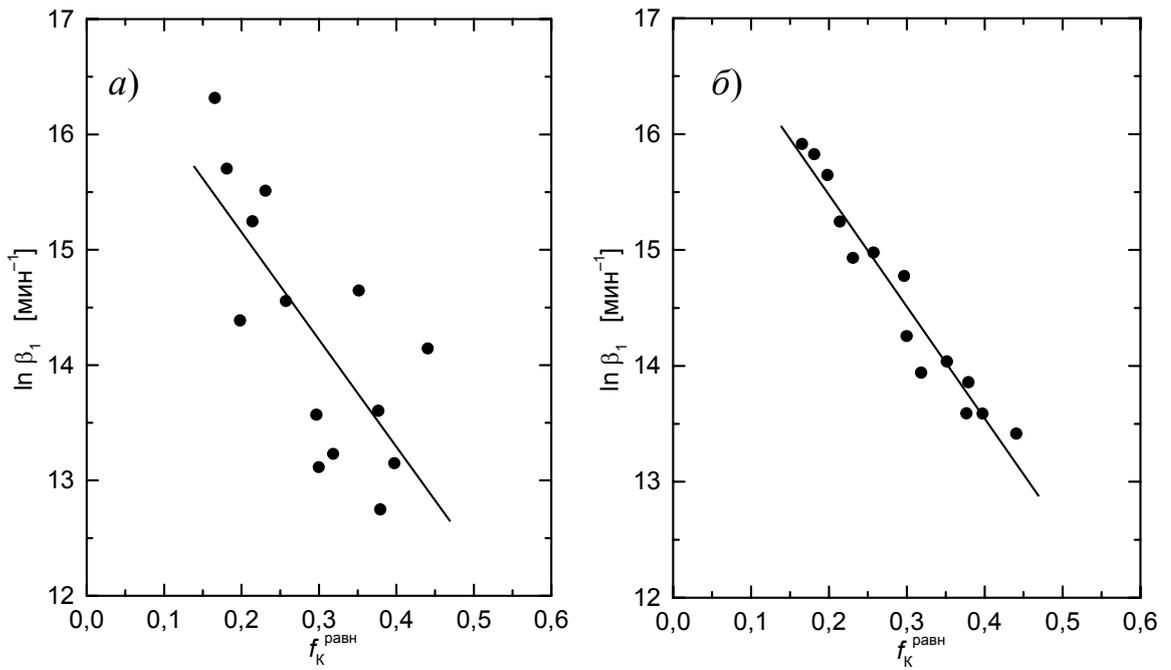


Рисунок 60 — Изменение коэффициента  $\beta_1$  в зависимости от равновесной карбидной доли: *a* — для значения  $Q = 200$  кДж/моль; *б* — для значения  $Q$ , полученного по выражению (80)

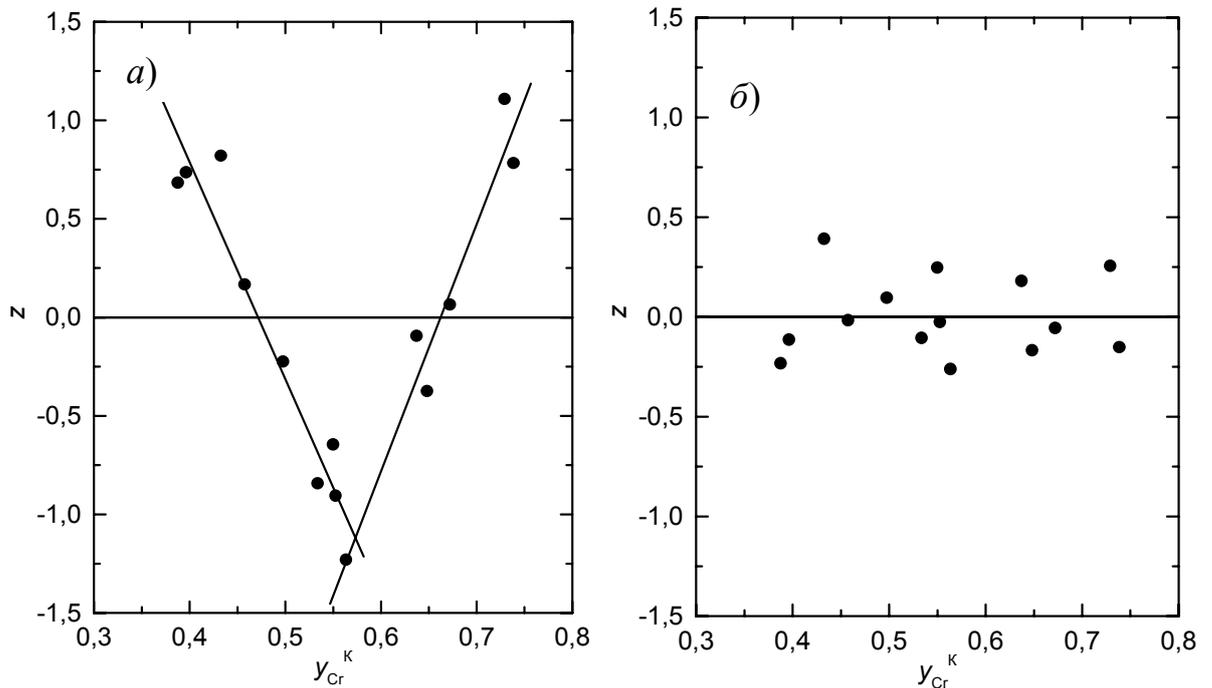


Рисунок 61 — Изменение значения  $z = \frac{1}{n} \cdot \ln \frac{-\ln(1-\varphi)}{-\ln(1-\varphi_3)}$  от  $y_{\text{Cr}}^{\text{к}}$ :

*a* — для значения  $Q = 200$  кДж/моль и  $\beta_1$ , полученного по выражению (79);

*б* — для значения  $Q$ , полученного по (80), и  $\beta_1$ , полученного по (81)

Далее рассчитаем содержание хрома и углерода в аустените по экспериментальному значению  $M_s$  (см. табл. 16) и сравним их с экспериментальным составом (рис. 62). Разница между расчетом и экспериментом составила не более  $\pm 0,25\% \text{Cr}$  и  $\pm 0,05\% \text{C}$ .

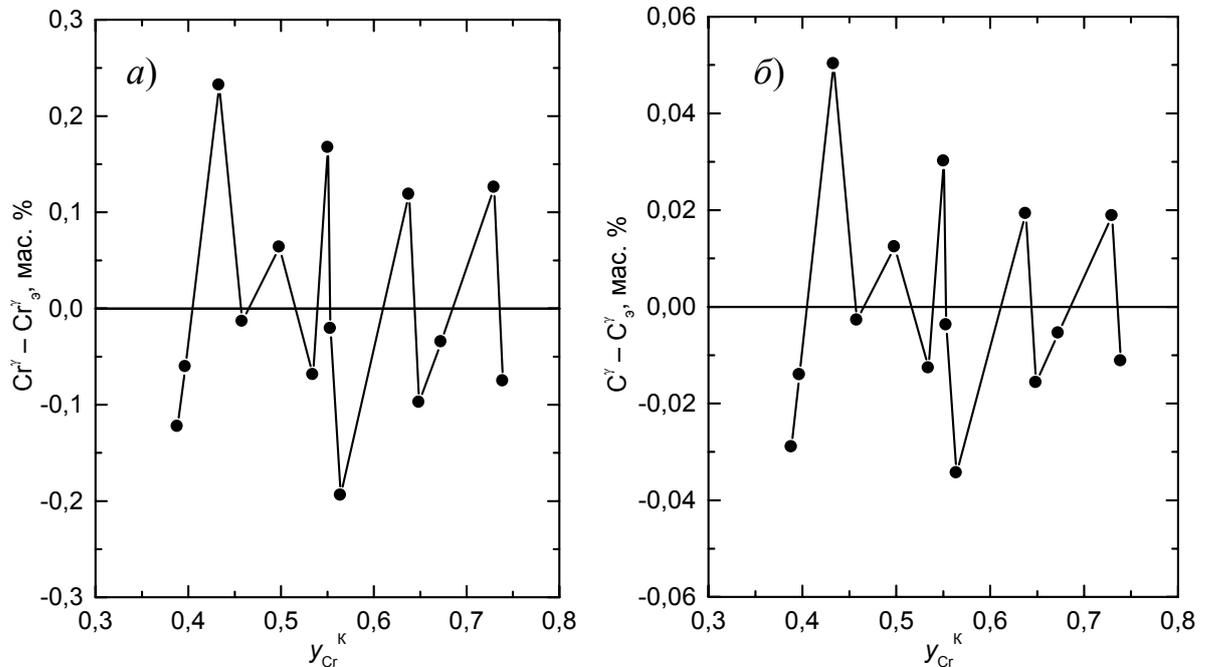


Рисунок 62 — Разность рассчитанных значений концентраций и данных из «эксперимента» для хрома (а) и углерода (б) в аустените хромистых чугунов

Также подобный расчет был проведен для более высокой температуры аустенизации, представленной в таблице 14, результаты занесены в таблицу 17. Однако, для сплавов 1DX, 2DX и 2EX указана только одна температура, поскольку они после литья уже обладали матрицей из аустенита. Поэтому для этих сплавов использовали температуру, при которой достигается равновесие в сплаве между содержанием хрома в аустените и карбидом  $M_7C_3$  (1273; 1286 и 1278 °С соответственно).

Таблица 16 — Параметры кинетики растворения карбидной фазы  
для сплавов из [104] для  $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Обо- значе- ние	$C_{\text{r}}^{\text{общ}}$ , мас. %	$C^{\text{общ}}$ , мас. %	$y_{\text{Cr}}^{\text{K}}$	$f_{\text{K}}^{\text{равн}}$	$M_{\text{s}}$ при $f_{\text{K}}^{\text{равн}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$f_{\text{K}}$	$\varphi$	$C_{\text{r}}^{\gamma}$ , мас. %	$C^{\gamma}$ , мас. %	$M_{\text{s}}$ , $^{\circ}\text{C}$
1AX	11,65	2,19	0,5344	0,1664	137	0,1802	0,8288	3,846	0,7514	193
1BX	15,85	2,08	0,6488	0,1819	197	0,1940	0,7776	5,781	0,4621	252
1DX	20,55	2,08	0,7392	0,1990	218	0,2126	0,6215	8,252	0,2514	286
2AX	12,65	2,65	0,4982	0,2150	113	0,2337	0,7456	3,137	0,8011	192
2BX	14,95	2,67	0,5507	0,2318	147	0,2443	0,8293	4,060	0,7064	203
2DX	20,75	2,67	0,6727	0,2582	206	0,2714	0,7059	6,173	0,3818	272
2EX	25,82	2,95	0,7298	0,3007	218	0,3141	0,5905	7,779	0,2497	294
3AX	12,20	3,51	0,3884	0,2975	33	0,3292	0,4884	1,530	0,9870	170
3BX	14,45	3,58	0,4334	0,3193	67	0,3462	0,5597	1,987	0,8807	191
3DX	20,35	3,62	0,5533	0,3525	149	0,3667	0,7683	3,835	0,6524	225
3EX	25,32	3,70	0,6379	0,3775	193	0,3908	0,6936	5,215	0,4330	271
4BX	15,10	4,10	0,3970	0,3802	39	0,4101	0,4544	1,464	0,9324	187
4CX	18,22	4,13	0,4581	0,3983	85	0,4226	0,5554	2,119	0,7917	215
4EX	24,80	4,31	0,5642	0,4414	155	0,4548	0,7383	3,887	0,6054	238

Продолжение таблицы 16

Обо- значе- ние	$C_{r}^{общ}$ , мас. %	$C^{общ}$ , мас. %	$f_{K}^{исх}$	$M_s^3$ , °C	$f_K^3$	$\varphi_3$	$C_{r}^{\gamma}$ при $f_K^3$ , мас. %	$C^{\gamma}$ при $f_K^3$ , мас. %	$\ln \beta_1$ [мин <sup>-1</sup> ]	$Q$ , кДж/ моль
1AX	11,65	2,19	0,2471	188	0,1789	0,8449	3,915	0,7641	15,80	195,7
1BX	15,85	2,08	0,2364	245	0,1925	0,8055	5,879	0,4777	15,65	201,3
1DX	20,55	2,08	0,2350	281	0,2116	0,6500	8,328	0,2626	15,49	213,3
2AX	12,65	2,65	0,2885	197	0,2349	0,7294	3,073	0,7887	15,33	200,0
2BX	14,95	2,67	0,3054	216	0,2471	0,7910	3,893	0,6762	15,17	193,8
2DX	20,75	2,67	0,3029	270	0,2709	0,7164	6,207	0,3872	14,91	204,5
2EX	25,82	2,95	0,3334	302	0,3156	0,5448	7,653	0,2309	14,50	212,1
3AX	12,20	3,51	0,3594	159	0,3266	0,5295	1,652	1,0160	14,53	212,7
3BX	14,45	3,58	0,3804	211	0,3504	0,4912	1,755	0,8304	14,32	207,5
3DX	20,35	3,62	0,4140	223	0,3664	0,7730	3,855	0,6561	14,00	193,5
3EX	25,32	3,70	0,4208	279	0,3922	0,6611	5,096	0,4137	13,76	199,8
4BX	15,10	4,10	0,4350	182	0,4090	0,4740	1,525	0,9464	13,74	211,7
4CX	18,22	4,13	0,4530	214	0,4224	0,5591	2,132	0,7945	13,56	204,6
4EX	24,80	4,31	0,4925	224	0,4525	0,7835	4,081	0,6397	13,15	192,3

Таблица 17 — Параметры кинетики растворения карбидной фазы для сплавов из [104] для повышенных температур выдержки  $T$

Обозначение	$C_{Cr}^{общ}$ , мас. %	$C^{общ}$ , мас. %	$T$ , °C	$\gamma_{Cr}^K$	$f_K^{исх}$	$f_K^{равн}$	$M_s$ при $f_K^{равн}$ , °C	$f_K$	$\Phi$	$C_{Cr}^\gamma$ , мас. %	$C^\gamma$ , мас. %	$M_s$ , °C
1AX	11,65	2,19	1100	0,5238	0,2509	0,1392	22	0,1440	0,9575	5,8426	1,0904	41
1BX	15,85	2,08	1125	0,6250	0,2367	0,1521	52	0,1543	0,9745	8,6229	0,8568	62
1DX	20,55	2,08	1273	0,6781	0,2359	0,1360	-122	0,1362	0,9980	14,2662	1,0175	-121
2AX	12,65	2,65	1125	0,4893	0,2939	0,1815	-32	0,1879	0,9434	5,6203	1,2486	-6
2BX	14,95	2,67	1125	0,5380	0,3056	0,2009	2	0,2038	0,9725	6,6224	1,1170	14
2DX	20,75	2,67	1286	0,6257	0,3039	0,1915	-164	0,1915	0,9995	12,5094	1,2209	-164
2EX	25,82	2,95	1278	0,6791	0,3346	0,2469	-129	0,2473	0,9952	14,4274	1,0218	-127
3AX	12,20	3,51	1125	0,3869	0,3608	0,2643	-110	0,2857	0,7778	3,5559	1,4536	-19
3BX	14,45	3,58	1135	0,4297	0,3838	0,2860	-89	0,3009	0,8474	4,4616	1,3867	-22
3DX	20,35	3,62	1135	0,5430	0,4142	0,3253	-8	0,3293	0,9550	6,8076	1,1064	14
3EX	25,32	3,70	1150	0,6205	0,4212	0,3517	19	0,3549	0,9546	8,9623	0,9034	38
4BX	15,10	4,10	1150	0,3951	0,4371	0,3447	-135	0,3646	0,7847	3,9421	1,4856	-39
4CX	18,22	4,13	1150	0,4536	0,4577	0,3664	-90	0,3794	0,8572	5,0206	1,3430	-22
4EX	24,80	4,31	1150	0,5544	0,4928	0,4161	-19	0,4199	0,9503	7,3014	1,0994	5

#### 4.1.2 Анализ эффектов при термической обработке износостойкого чугуна, вызванных различной исходной структурой

При подборе термической обработки для белого износостойкого чугуна было проведено исследование зависимости твёрдости от температуры закалки после аустенитизации исходных литых образцов в течении 15 и 60 мин [114]. Химический состав этого чугуна представлен в таблице 18.

Эквивалентный состав тройного сплава, рассчитанный по формулам (55) и (56): 1,3864 %C; 13,610 %Cr. Пересчитанное аналогичным образом содержание марганца 0,8540 %. Для такого состава без учёта марганца  $M_s$  достигает 20 °C уже

при закалке от 1160 °С; с учётом марганца — от 1130 °С. В дальнейшем марганец учитывать не будем.

Таблица 18 — Химический состав изученного чугуна [114]

Содержание элементов, мас. %								
C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	P	S
1,38	0,44	0,85	13,0	0,034	0,14	1,01	0,023	0,019

Условную температуру конца кристаллизации примем равной 1175 °С (учитываем частичное выделение вторичных карбидов при охлаждении отливки) [115]. При этой температуре равновесный состав и количество карбидов равны  $u_{Cr} = 0,6511$  и  $f = 0,0612$ . Согласно (80), энергия активации  $Q$  данного сплава будет равна 201,6 кДж/моль. Массовые содержания элементов в таком карбиде  $C_{Cr}^K = 57,89$  и  $C^K = 8,801$  %.

Для феррито-карбидных структур в качестве  $f_H$  принимали меньшую из двух величин  $\frac{C_{Cr}^{общ}}{C_{Cr}^K}$  и  $\frac{C^{общ}}{C^K}$ ; для нашего сплава  $\frac{C_{Cr}^{общ}}{C_{Cr}^K} = \frac{13,61}{57,89} = 0,2351$  и  $\frac{C^{общ}}{C^K} = \frac{1,3864}{8,8013} = 0,1575$ , то есть  $f_H = 0,1575$ . Для аустенитно-мартенситных структур брали количество карбидов в момент конца кристаллизации ( $f_H = 0,0612$ ). Равновесные доли карбидной фазы для температур 900 и 1030 °С составляют 0,1270 и 0,1014 соответственно.

Использование формул (76) и (77а) позволяет рассчитать фазовый состав для любой температуры и длительности выдержки. При этом  $u_{Cr}$ , а значит,  $C_{Cr}^K$  и  $C^K$  будем принимать постоянными, соответствующими равновесию при 1175 °С. Расчёт положения  $M_s$ , микротвёрдостей всех фаз и твёрдости сплава в целом будем проводить по методике, описанной ранее.

На рисунке 63а показаны расчетная зависимость твердости от температуры нагрева под закалку для  $f_H = 0,0612$  (аустенитно-мартенситные структуры) и экспериментальные данные [114]. Видно, что расчеты достаточно хорошо описывают наблюдавшееся в [114] изменение твердости и эффект понижения темпера-

туры максимума. Также на рисунке 63б показано сравнение расчетных кривых с исходной карбидной долей для феррито-карбидных структур и исходной карбидной долей аустенитно-мартенситных структур.

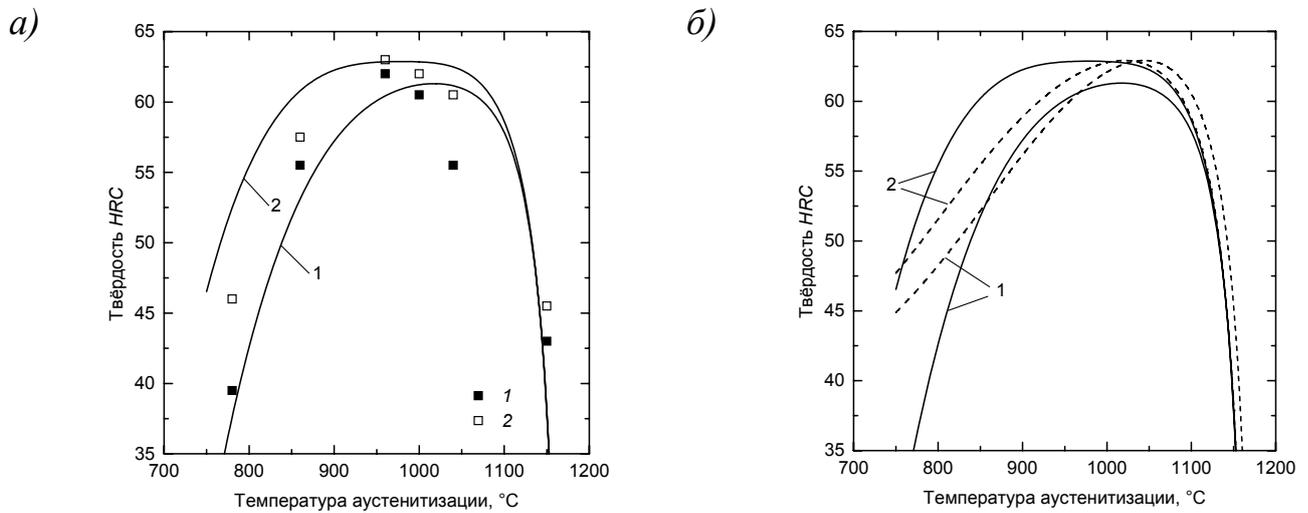


Рисунок 63 — Зависимость твердости от температуры нагрева под закалку

(1 — выдержка 15 мин; 2 — выдержка 60 мин)

а — кривые — расчёт, точки — эксперимент [114]

б — расчётные твердости для  $f_M = 0,0612$  (сплошная линия)

и для  $f_M = 0,1575$  (пунктир).

Расчётная твёрдость после закалки с выдержкой 1 ч от 900 и 1030 °C равна соответственно HRC 62,3 и 62,6 в случае выделения карбидов ( $f_M = 0,0612$ ) и 58,9 и 62,9 в случае их растворения ( $f_M = 0,1575$ ). Экспериментально наблюдавшиеся в [114] для режимов 1 и 2–4 значения составляли 53,0 и 56,5–57,0. Разница в 5–6 единиц HRC между расчётными и экспериментальными значениями, по-видимому, обусловлена понижением твёрдости при отпуске при 250 °C [58].

## 4.2 БЛИЖНЕЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ АТОМОВ В АУСТЕНИТЕ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

В термодинамических описаниях сплавов, которые мы использовали до этого момента (см. раздел 2.1), предполагалось, что распределение атомов железа, легирующих элементов и углерода в твёрдом растворе совершенно хаотично. Од-

нако при дальнейшем уточнении методики следует учитывать явление ближнего порядка. Эффект ближнего порядка существенно влияет на положение мартенситной точки, и если он оказывается значительным, то его необходимо вносить соответствующие поправки в расчет её положения. Ближний порядок возникает в тех случаях, когда атомы легирующих элементов образуют сильные связи либо с углеродом, либо (в бинарных растворах замещения) с железом.

Следует учитывать, что при высокотемпературном нагреве (аустенитизации) ближний порядок, как правило, отсутствует. Он возникает при более низких температурах. И очевидно, что с понижением температуры степень ближнего порядка должна увеличиваться, но одновременно идет снижение коэффициента диффузии атомов рассматриваемого элемента. В конечном итоге, при низкотемпературной выдержке умеренной длительности диффузия практически не будет проявляться. То есть существует определенный температурный интервал выдержек, при которых эффекты ближнего порядка наиболее сильны. Влияние выдержек аустенита над  $M_S$  может приводить к последующему снижению мартенситных точек. Это явление впервые, по-видимому, обнаруженное С.С. Штейнбергом [116], получило в металловедении название «стабилизация аустенита». Анализ стабилизации аустенита при ближнем упорядочении был сделан в работах [117 — 119]. Однако с того времени термодинамические функции, отражающие взаимодействие растворенных атомов, были существенно уточнены и был достигнут значительный прогресс в описании ближнего порядка. Появились более совершенные компьютерные программы. Поэтому результаты упомянутых исследований следует уточнить и пересмотреть.

Подробная статистическая теория твёрдых растворов с ближним порядком была разработана М.А. Штремелем [120]. На основе этой теории была создана методика, позволяющая оценить величину эффекта стабилизации аустенита (снижения мартенситной точки), обусловленного установлением ближнего порядка.

Для тройного сплава железо–хром–углерод параметрами ближнего порядка являются величины [120]:

$$p_1 = p_{\text{Cr-Fe}} = \frac{N_{\text{Cr-Fe}}}{z_1 N \theta_{\text{Cr}}}; \quad (82)$$

$$p_2 = p_{\text{C-o}} = \frac{N_{\text{C-o}}}{z_2 N_2 \theta_{\text{C}}}; \quad (83)$$

$$p_3 = p_{\text{C-Cr}} = \frac{N_{\text{C-Cr}}}{z_3 N_2 \theta_{\text{C}}}, \quad (84)$$

где  $N_{\text{Cr-Fe}}$ ,  $N_{\text{C-o}}$  и  $N_{\text{C-Cr}}$  — число пар атомов хром–железо, атом углерода–незаполненная октаэдрическая пора и атомов углерода–хрома;  $N$  и  $N_2$  — общее число узлов в подрешётках замещения и внедрения соответственно;  $z_1$  и  $z_2$  — координационные числа этих подрешёток, а  $z_3$  — число ближайших атомов, окружающих пору. Через  $\theta$  обозначены атомные доли в подрешётке, связанные с обычными атомными долями  $x$  соотношениями  $\theta_i = x_i / (1 - x_c)$ ; очевидно, что  $\theta_{\text{Fe}} + \theta_{\text{Cr}} = \theta_{\text{C}} + \theta_{\text{o}} = 1$ .

Энергия системы в квазихимическом приближении выражается через энергии взаимодействия соответствующих пар. Введем следующие энергетические параметры: энергию смешения в растворе замещения  $\varepsilon_1 = 2\varepsilon_{\text{Fe-Cr}} - \varepsilon_{\text{Fe-Fe}} - \varepsilon_{\text{Cr-Cr}}$ , энергию связи пары атомов углерод–углерод  $\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{C-C}}$  и энергию упорядочения в подсистеме замещения–внедрения  $\varepsilon_3 = \varepsilon_{\text{Cr-C}} - \varepsilon_{\text{Fe-C}}$ . Тогда можно найти конфигурационную энтропию и свободную энергию, а затем рассчитать минимальную свободную энергию в зависимости от температуры и параметров порядка [120]. Равновесные значения  $p_i$  при заданной температуре  $T$  можно найти, используя следующие выражения:

$$p_1^0 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\theta_{\text{Cr}}(1 - \theta_{\text{Cr}})h_1}}{2\theta_{\text{Cr}}h_1}; \quad (85)$$

$$p_2^0 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\theta_{\text{C}}(1 - \theta_{\text{C}})h_2}}{2\theta_{\text{C}}h_2}; \quad (86)$$

$$p_3^0 = \frac{-(1 + (1 - \theta_{\text{Cr}} - \theta_{\text{C}})h_3) + \sqrt{(1 + (1 - \theta_{\text{Cr}} - \theta_{\text{C}})h_3)^2 + 4\theta_{\text{Cr}}\theta_{\text{C}}h_3}}{2\theta_{\text{C}}h_3}, \quad (87)$$

где  $h_i = \exp(\varepsilon_i/RT) - 1$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  
 $\varepsilon_1^\gamma = -4600 + 7,007 \cdot T - 0,00295 \cdot T^2$  [121];  $\varepsilon_1^\alpha = 6276 - 2,794 \cdot T$  [121];  $\varepsilon_2^\gamma = 8484$  [124];  
 $\varepsilon_2^\alpha = -33000$  [124];  $\varepsilon_3^\gamma = -30300 + 9,73 \cdot T$  [126];  $\varepsilon_3^\alpha = -68083 + 31,8 \cdot T$  [127], Дж/моль,  
 энергии  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  имеют разный знак для ГЦК ( $\gamma$ ) и ОЦК ( $\alpha$ ) растворов. На рисунке  
 64 показаны температурные зависимости параметров порядка  $p_2^0$  и  $p_3^0$  для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -  
 растворов некоторых сплавов с различной концентрацией углерода и хрома.

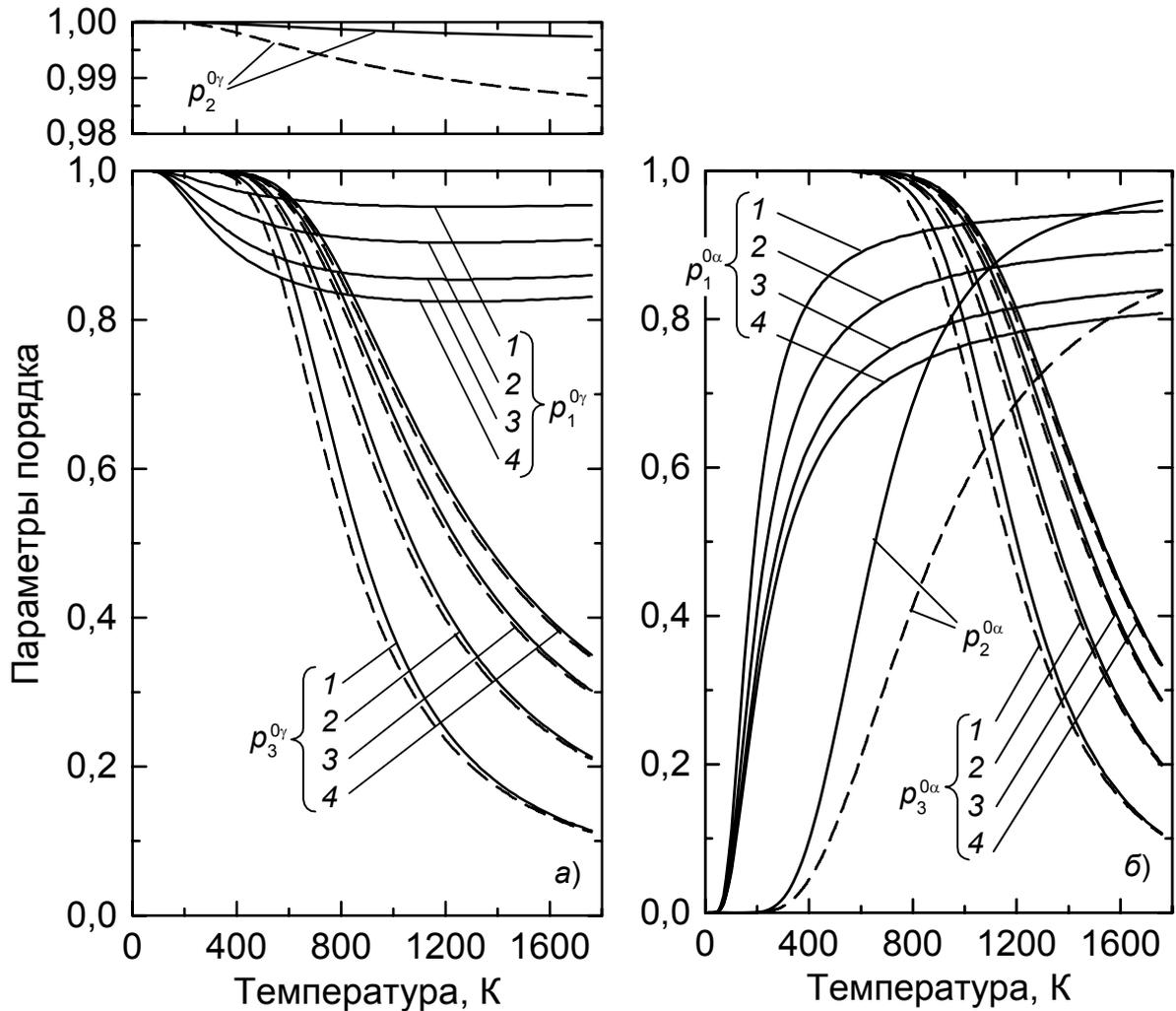


Рисунок 64 — Зависимости равновесных параметров ближнего порядка для  $\gamma$ - (а) и  $\alpha$ - (б) твёрдых растворов системы железо–хром–углерод от температуры при концентрациях хрома (в массовых процентах):

1 — 4,66; 2 — 9,32; 3 — 4,12; 4 — 17,00. Сплошные и пунктирные линии — для концентрации углерода 0,1 и 0,5 мас. % соответственно

Ближнее упорядочение атомов железа и хрома изменяется при нагревании так же, как для бинарных сплавов. Увеличение  $p_2^{0\gamma}$  и уменьшение  $p_2^{0\alpha}$  при снижении температуры связано с усиливающимся взаимным отталкиванием атомов углерода в  $\gamma$ -фазе и их притяжением в  $\alpha$ -фазе. При  $T = 0$  К параметр  $p_3^0 = 1$  и у  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазы поскольку атомы хрома и углерода притягиваются. Тепловое возбуждение стремится создать разупорядоченные конфигурации, и при этом уменьшает этот параметр. Различное содержание углерода отражается на графиках некоторым различием в положении сплошных и пунктирных линий. Большее значение оказывает содержание хрома. Поскольку при очень высоких температурах расположение атомов можно считать хаотическим, и тогда  $N_{\text{Cr-Fe}} = z_1 N \theta_{\text{Cr}} \theta_{\text{Fe}}$ ;  $N_{\text{C-o}} = z_2 N \theta_{\text{C}} (1 - \theta_{\text{C}})$ ;  $N_{\text{C-Cr}} = z_3 N \theta_{\text{Cr}} \theta_{\text{C}}$ ; следовательно, при нагреве до очень высоких температур  $p_1^0 \rightarrow (1 - \theta_{\text{Cr}})$ ;  $p_2^0 \rightarrow (1 - \theta_{\text{C}})$ ;  $p_3^0 \rightarrow \theta_{\text{Cr}}$ , то есть предельный уровень, до которого опускаются кривые  $p_1^0$  и  $p_3^0$ , зависит от содержания хрома.

Рассмотрим кинетику ближнего упорядочения. Допустим, что сплав был нагрет до температуры  $T_0 = 950^\circ\text{C} = 1223$  К, а затем быстро (мгновенно) переохлажден до более низкой температуры  $T_1$  и выдержан конечное время  $\tau$  (считаем, что обе температуры расположены в одной и той же однофазной области). Изменение параметров порядка в ходе выдержки описывается выражениями [120]

$$p_1(T_1, \tau) = p_1^0(T_1) + (p_1^0(T_0) - p_1^0(T_1)) \cdot \exp(-\tau/\tau_{01}); \quad (88)$$

$$p_2(T_1, \tau) = p_2^0(T_1) + (p_2^0(T_0) - p_2^0(T_1)) \cdot \exp(-\tau/\tau_{02}); \quad (89)$$

$$p_3(T_1, \tau) = p_3^0(T_1) + (p_3^0(T_0) - p_3^0(T_1)) \cdot \exp(-\tau/\tau_{03}), \quad (90)$$

где  $\tau_{01}$ ,  $\tau_{02}$  и  $\tau_{03}$  — характерные времена упорядочения в различных подсистемах:

$$\tau_{01} = \frac{6\beta_1^2}{\tilde{D}_{\text{Cr}} M_1}; \quad (91)$$

$$\tau_{02} = \frac{6\beta_2^2}{D_{\text{C}} M_2}; \quad (92)$$

$$\tau_{03} = \frac{6\beta_2^2}{(z_1/z_3)D_C M_3}; \quad (93)$$

где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — межатомные расстояния в подрешётках замещения и внедрения (для аустенита  $\beta_1 = \beta_2 = 2,58 \cdot 10^{-10}$  м);  $\tilde{D}_{Cr}$  — коэффициент диффузии в подсистеме Fe—Cr;  $D_C$  — коэффициент диффузии углерода, а  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$  — довольно сложные степенные функции концентраций и энергий взаимодействия, аналитические выражения для которых приведены в [120]. На рисунке 65 показана расчётная кинетика параметров порядка; при этом коэффициенты диффузии в аустените были приняты равными [128, 129]:

$$\tilde{D}_{Cr}^\gamma = 6,27 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-252300/RT), \text{ м}^2/\text{с}; \quad (94a)$$

$$D_C^\gamma = (4,5 + 900 \cdot w_C) \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-(134000 + 226100 \cdot w_{Cr})/RT), \text{ м}^2/\text{с}, \quad (94б)$$

где  $w_C$  и  $w_{Cr}$  — концентрация углерода и хрома в массовых долях.

Характер изменения  $p_i$  со временем отчётливо виден для кривых  $p_3^\gamma(\tau)$ : горизонтальные участки в начальной и конечной области разделены резким повышением. При понижении температуры подъём наступает позже и его значение увеличивается. Концентрация хрома влияет на начало подъёма, вероятно это связано с уменьшением коэффициента диффузии углерода, как это следует из (94, б). Остальные параметры меняются аналогичным образом, либо уменьшаясь, либо возрастая.

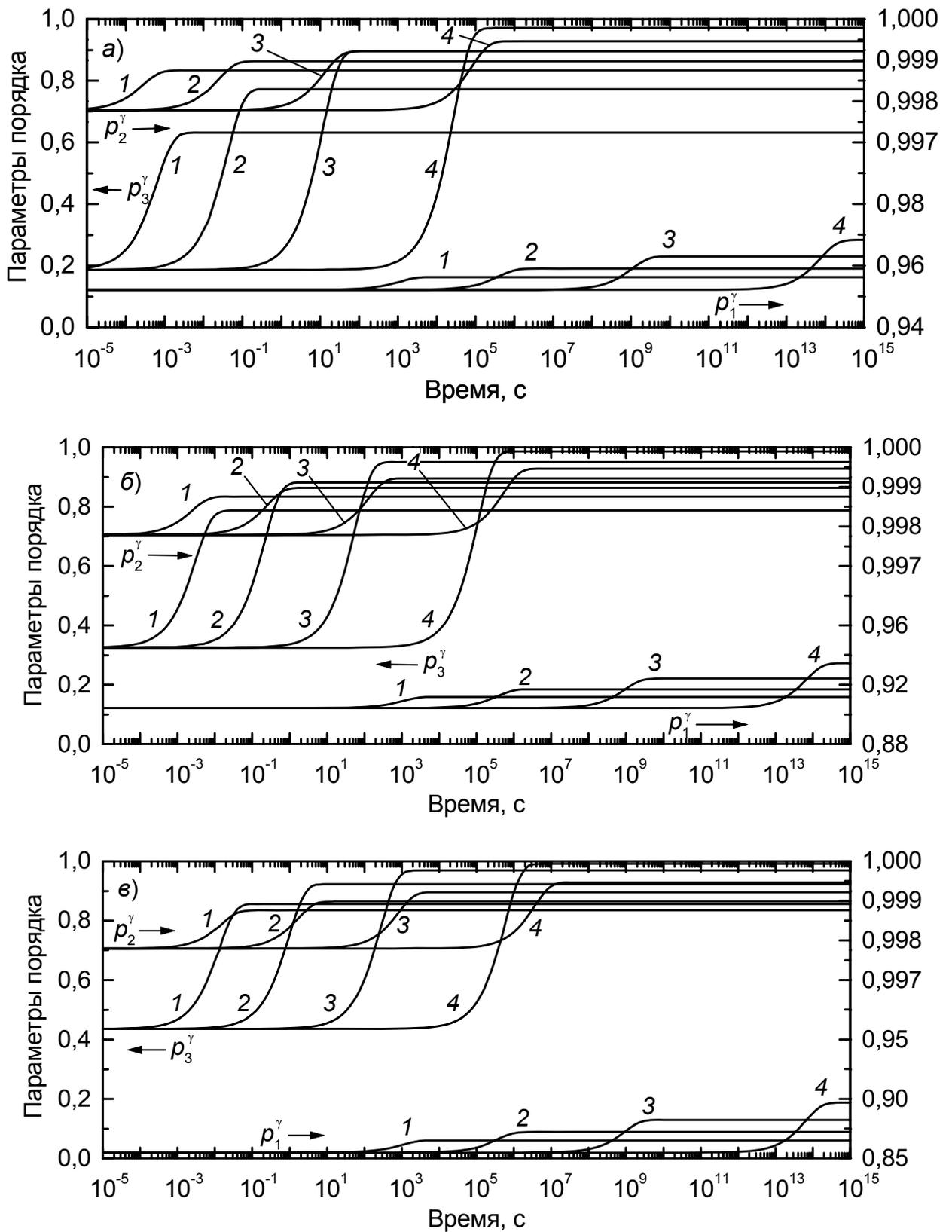


Рисунок 65 — Кинетика изменения параметров порядка в аустените сплавов Fe–4,66 мас. %Cr (а), Fe–9,32 %Cr (б) и Fe–14,12 %Cr (в), содержащих 0,1 %С, в процессе выдержки при 773 (1), 673 (2), 573 (3) и 473 К (4)

Процесс упорядочения сопровождается уменьшением свободной энергии сплава. За время выдержки  $\tau$  это изменение, например, для  $\gamma$ -фазы составит

$$\begin{aligned} \Delta F^\gamma(T_1, \tau) = & F^\gamma(T_1, p_1(T_1, \tau), p_2(T_1, \tau), p_3(T_1, \tau)) - \\ & - F^\gamma(T_1, p_1^0(T_0), p_2^0(T_0), p_3^0(T_0)). \end{aligned} \quad (95)$$

Найти зависимость свободной энергии аустенита от параметров ближнего порядка можно методами статистической термодинамики [130]. В итоге получается следующее выражение:

$$\begin{aligned} F^\gamma(T, p_1, p_2, p_3) = & \frac{z_1 \theta_{Cr} \varepsilon_1^\gamma}{2(1+\theta_C)} \cdot p_1 + \frac{z_2 \theta_C \varepsilon_2^\gamma}{2(1+\theta_C)} \cdot p_2 - \frac{z_3 \theta_C \varepsilon_3^\gamma}{1+\theta_C} \cdot (1-p_3) - \\ & - RT \cdot (L_1(p_1) + L_2(p_2) + L_3(p_3)), \end{aligned} \quad (96a)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} L_1(p_1) = & \frac{z_1 \theta_{Cr} (1-p_1)}{2(1+\theta_C)} \cdot \ln \frac{z_1 \theta_{Cr} (1-p_1)}{2(1+\theta_C)} + \frac{z_1 \theta_{Cr} p_1}{1+\theta_C} \cdot \ln \frac{z_1 \theta_{Cr} p_1}{1+\theta_C} + \\ & + \frac{z_1 (1-\theta_{Cr} - \theta_{Cr} p_1)}{2(1+\theta_C)} \cdot \ln \frac{z_1 (1-\theta_{Cr} - \theta_{Cr} p_1)}{2(1+\theta_C)}; \end{aligned} \quad (96b)$$

$$\begin{aligned} L_2(p_2) = & \frac{z_2 (1-\theta_C - \theta_C p_2)}{2(1+\theta_C)} \cdot \ln \frac{z_2 (1-\theta_C - \theta_C p_2)}{2(1+\theta_C)} + \frac{z_2 \theta_C p_2}{1+\theta_C} \cdot \ln \frac{z_2 \theta_C p_2}{1+\theta_C} + \\ & + \frac{z_2 \theta_C (1-p_2)}{2(1+\theta_C)} \cdot \ln \frac{z_2 \theta_C (1-p_2)}{2(1+\theta_C)}; \end{aligned} \quad (96b)$$

$$\begin{aligned} L_3(p_3) = & \frac{z_3 (\theta_{Cr} - \theta_C + (z_3 \theta_C / z_4) (1-p_3))}{1+\theta_C} \cdot \ln \frac{z_3 (\theta_{Cr} - \theta_C + (z_3 \theta_C / z_4) (1-p_3))}{1+\theta_C} + \\ & + \frac{z_3 (z_3 \theta_C / z_4) (1-p_3)}{1+\theta_C} \cdot \ln \frac{z_3 (z_3 \theta_C / z_4) (1-p_3)}{1+\theta_C} + \\ & + \frac{z_3 (1-\theta_{Cr} - (z_3 \theta_C / z_4) (1-p_3))}{1+\theta_C} \cdot \ln \frac{z_3 (1-\theta_{Cr} - (z_3 \theta_C / z_4) (1-p_3))}{1+\theta_C} + \\ & + \frac{z_3 (\theta_C - (z_3 \theta_C / z_4) (1-p_3))}{1+\theta_C} \cdot \ln \frac{z_3 (\theta_C - (z_3 \theta_C / z_4) (1-p_3))}{1+\theta_C}; \end{aligned} \quad (96b)$$

$z_4$  — число октаэдрических пор, окружающих узел подрешётки замещения. Заметим, что для ГЦК решётки аустенита и ОЦТ решётки мартенсита  $z_3/z_4 = 1$ .

Далее допустим, что после выдержки при постоянной температуре  $T_1$  аустенит охлаждается ниже начала мартенситного превращения  $M_s$ . Поскольку мартенситное превращение является кооперативным процессом, то ближайшие соседи в  $\gamma$ -фазе останутся ближайшими соседями и в  $\alpha$ -мартенсите. При этом меняются значения координационных чисел, а значения параметров ближнего порядка не изменятся:

$$p_1^\gamma = p_1^\alpha; \quad p_2^\gamma = p_2^\alpha; \quad p_3^\gamma = p_3^\alpha. \quad (97)$$

Используя уравнение (95), мы можем рассчитать разность свободных энергий аустенита и мартенсита при произвольной температуре:

$$\Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha}(T) = F^\gamma(T) - F^\alpha(T). \quad (98)$$

В результате упорядочения произойдет изменение свободной энергии не только аустенита, но и мартенсита. Для расчета этого изменения для мартенситной фазы можно использовать те же формулы (96), приняв значения координационных чисел  $z_1 = 8$ ;  $z_2 = 4$ ;  $z_3 = 2$ , и использовав значения энергий взаимодействия для  $\alpha$ -фазы. Известно [132], что разность свободных энергий аустенита и мартенсита при температуре  $M_s$  практически не зависит от состава и равна так называемому термодинамическому стимулу мартенситного превращения:

$$F^\gamma(M_s) - F^\alpha(M_s) = \Delta F_s^{\gamma \rightarrow \alpha} = \text{const}. \quad (99)$$

Если по какой-либо причине произойдет изменение разности свободных энергий на величину  $\delta \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha}$ , то это должно вызвать смещение мартенситной точки на величину

$$\delta M_s = \frac{\delta \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha}}{\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha}(M_s)}, \quad (100)$$

где  $\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha}$  — разность энтропий  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз; в качестве первого приближения можно считать её равной разности энтропий фаз чистого железа, протабулированной, например, в [133].

Далее под величиной  $\delta \Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha}$  мы будем понимать изменение разности свободных энергий, обусловленное упорядочением:

$$\begin{aligned} \delta\Delta F^{\gamma\rightarrow\alpha} = & F^{\gamma}(M_s, p_1, p_2, p_3) - F^{\gamma}(M_s, p_1^0, p_2^0, p_3^0) - \\ & - F^{\alpha}(M_s, p_1, p_2, p_3) + F^{\alpha}(M_s, p_1^0, p_2^0, p_3^0), \end{aligned} \quad (101)$$

или, с учётом выражений (96, a-z) и (97),

$$\begin{aligned} \delta\Delta F^{\gamma\rightarrow\alpha} = & \frac{\theta_{Cr}(p_1 - p_1^0)}{1 + \theta_c} \cdot (6\varepsilon_1^{\gamma} - 4\varepsilon_1^{\alpha}) + \frac{\theta_c(p_2 - p_2^0)}{1 + \theta_c} \cdot (6\varepsilon_2^{\gamma} - 4\varepsilon_2^{\alpha}) + \\ & + \frac{\theta_c(p_3 - p_3^0)}{1 + \theta_c} \cdot (6\varepsilon_3^{\gamma} - 2\varepsilon_3^{\alpha}) - RM_s \cdot [L_1^{\gamma}(p_1) - L_1^{\gamma}(p_1^0) - L_1^{\alpha}(p_1) + L_1^{\alpha}(p_1^0) + \\ & + L_2^{\gamma}(p_2) - L_2^{\gamma}(p_2^0) - L_2^{\alpha}(p_2) + L_2^{\alpha}(p_2^0) + L_3^{\gamma}(p_3) - L_3^{\gamma}(p_3^0) - L_3^{\alpha}(p_3) + L_3^{\alpha}(p_3^0)], \end{aligned} \quad (102)$$

где обозначено  $p_i = p_i(T_1, \tau)$ ;  $p_i^0 = p_i(T_0)$  и  $\varepsilon_i = \varepsilon_i(M_s)$ .

Используя данные выражения, можно проанализировать влияние длительности  $\tau$ , температуры выдержки  $T_1$  на положение мартенситной точки. На рисунке 66 показана кинетика изменения положения  $M_s$  для тех же сталей, что и на рисунках 64 и 65. Можно увидеть резкие скачки, сменяющиеся почти горизонтальными участками на этих кривых. Первый перепад вызван изменением параметров  $p_2^{\gamma}$  и  $p_3^{\gamma}$ , кинетика изменения которых определяется диффузией углерода в аустените, а второй — параметра  $p_1^{\gamma}$ , что связано с диффузией хрома. С понижением температуры участки резкого снижения  $M_s$  сдвигаются в область всё больших времён. Что же касается величины снижения начала мартенситного превращения, то оно может достигать 100 К, и существенно увеличивается с возрастанием концентрации углерода. Это свидетельствует о том, что эффект ближнего упорядочения может существенно изменять положение мартенситной точки.

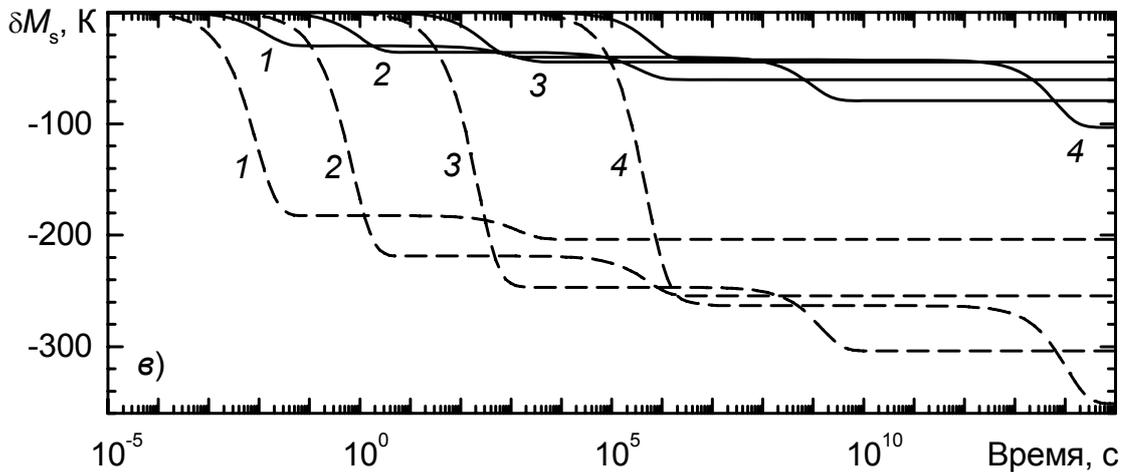
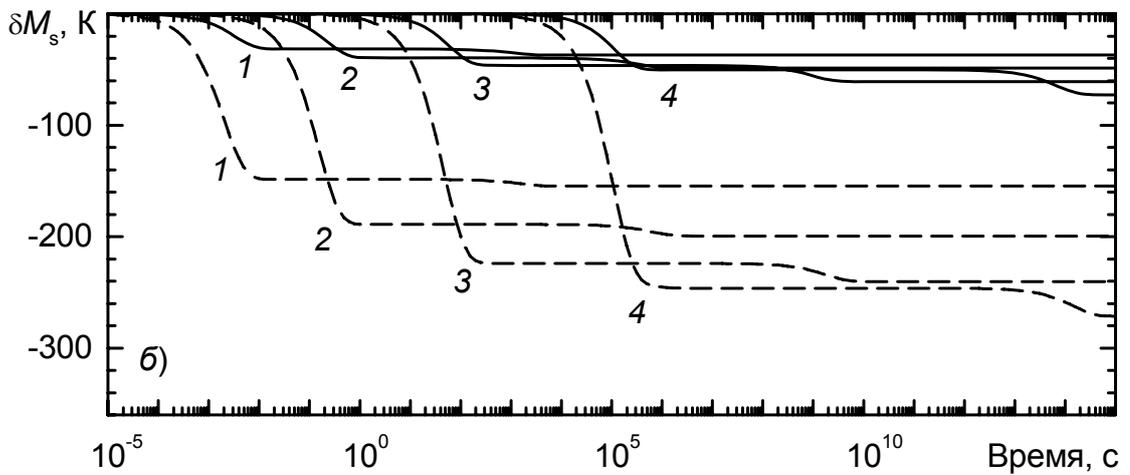
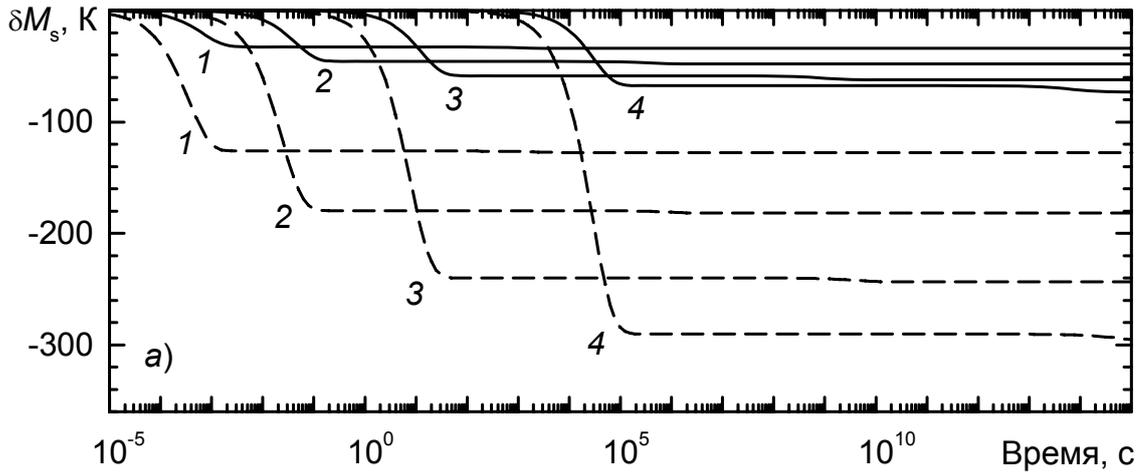


Рисунок 66 — Изменение мартенситной точки  $\delta M_s$  аустенита сплавов Fe–4,66 мас. %Cr (а), Fe–9,32 %Cr (б) и Fe–14,12 %Cr (в) в процессе выдержки при 773 (1), 673 (2), 573 (3) и 473 К (4). Сплошные и пунктирные линии — для концентрации углерода 0,1 и 0,5 мас. % соответственно

Аналогичные явления упорядочения происходят и в твёрдых растворах, где элементом замещения является не хром, а, например, никель или марганец [122], [123].

Для никеля энергетические параметры равны [124], [126], [134]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^\gamma = & -6726,5 + 1,713 \cdot 10^{-4} T^2 + 7,307 \cdot 10^{-7} T^3 + \\ & + (3075 - 2,353 \cdot 10^{-4} T^2 + 1,003 \cdot 10^{-6} T^3) \cdot (1 - 2\theta_{\text{Ni}}); \end{aligned} \quad (103)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^\alpha = & -1245 + 3,062 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,232 \cdot 10^{-6} T^3 + \\ & + (1468 - 2,840 \cdot 10^{-3} T^2 + 9,670 \cdot 10^{-7} T^3) \cdot (1 - 2\theta_{\text{Ni}}); \end{aligned} \quad (104)$$

$$\varepsilon_2^\gamma = 8484; \quad (105)$$

$$\varepsilon_2^\alpha = -33000; \quad (106)$$

$$\varepsilon_3^\gamma = 6381 + 0,957 \cdot T; \quad (107)$$

энергию  $\varepsilon_3^\alpha$  можно принять приближённо равной  $\varepsilon_3^\gamma$ . Параметры  $\varepsilon_3^\gamma$  и  $\varepsilon_3^\alpha$ , в отличие от хрома, положительны, так как хром является карбидообразующим, а никель — некарбидообразующим элементом [135]. При этом абсолютные значения указанных параметров являются примерно в 10 раз выше. Координационные числа обеих подрешёток в  $\gamma$  и  $\alpha$ -фазах, разумеется, остаются прежними. В остальном формулы (88)–(102) остаются верными. На рисунке 67 показано сравнение результатов расчёта смещения  $M_s$  с экспериментальными данными: в зависимости от времени изотермической выдержки для сплава 01Н32 (исходная  $M_s = 221$  К) [134] и от температуры выдержки для сплавов 02Н33 ( $M_s = 168$  К; время выдержки 3 ч) [137] и 50Н25 ( $M_s = 225$  К; время выдержки 2 ч) [138].

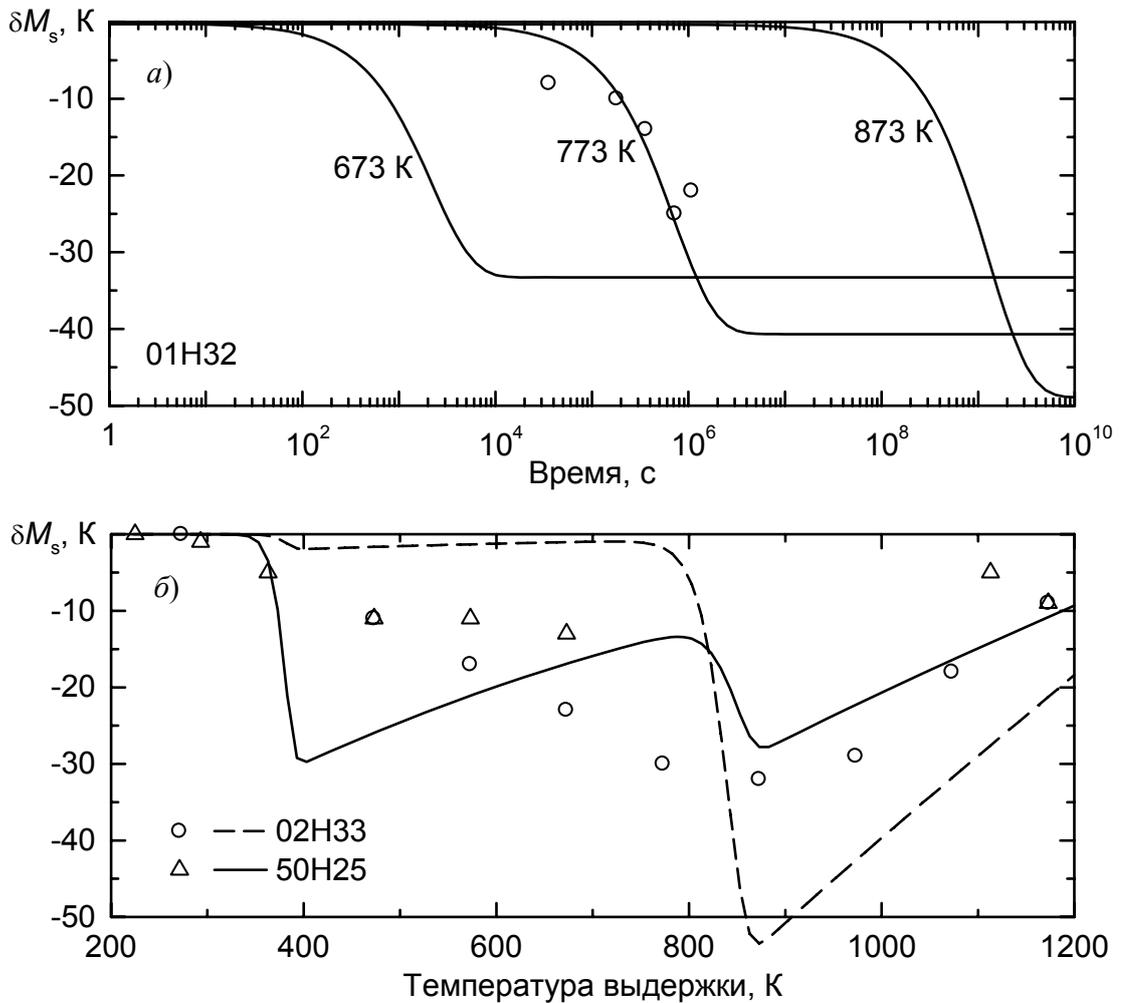


Рисунок 67 — Изменение мартенситной точки  $\delta M_s$  аустенита сплава 01H32 в зависимости от времени (а) и 02H33, 50H25 — от температуры (б) изотермической выдержки. Точки — экспериментальные данные [134–138]

Для сплавов Fe–Mn–C с ГЦК-решёткой  $\varepsilon_1^\gamma = -2500 + 1,217 \cdot T$  [139] и  $\varepsilon_2^\gamma = 8484$  [124]; для ОЦК-растворов  $\varepsilon_1^\alpha = 5925 - 5,59 \cdot T$  [121] и  $\varepsilon_2^\alpha = -33000$  [124], Дж/моль. Энергия  $\varepsilon_3^\alpha$  была оценена в [140] методом измерения термо-э.д.с. и внутреннего трения как  $-0,35$  эВ, то есть  $-33770$  Дж/моль. Минимальное (по модулю) значение  $\varepsilon_3^\gamma$  равно  $-26$  кДж/моль, если температуру «замораживания» ближнего порядка принимать равной  $600$  К [141]. Будучи, как и хром, карбидообразующим элементом, хоть и более слабым [135], он также имеет отрицательные значения энергий  $\varepsilon_3^\gamma$  и  $\varepsilon_3^\alpha$ . Расчёт изменения положения мартенситной точки на основании формул (88)–(102) представлен на рисунке 68.

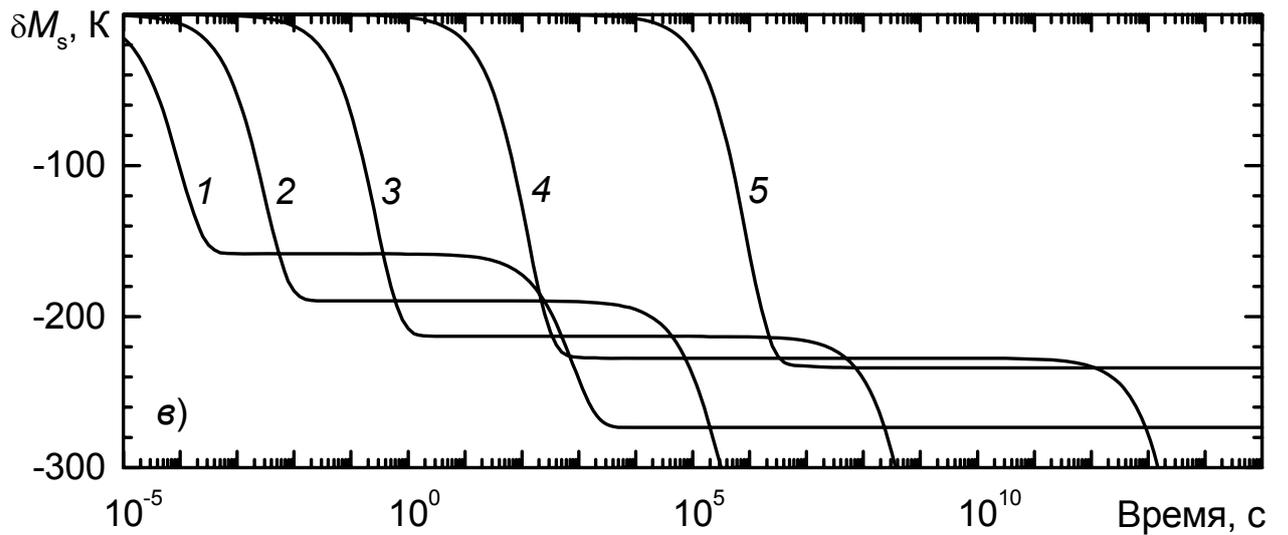
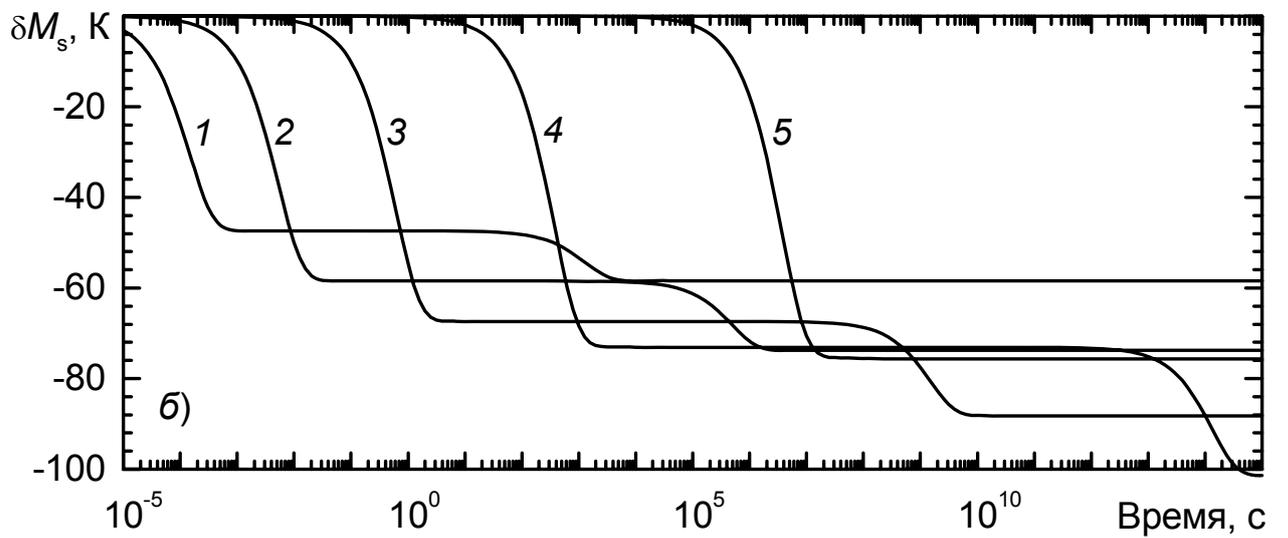
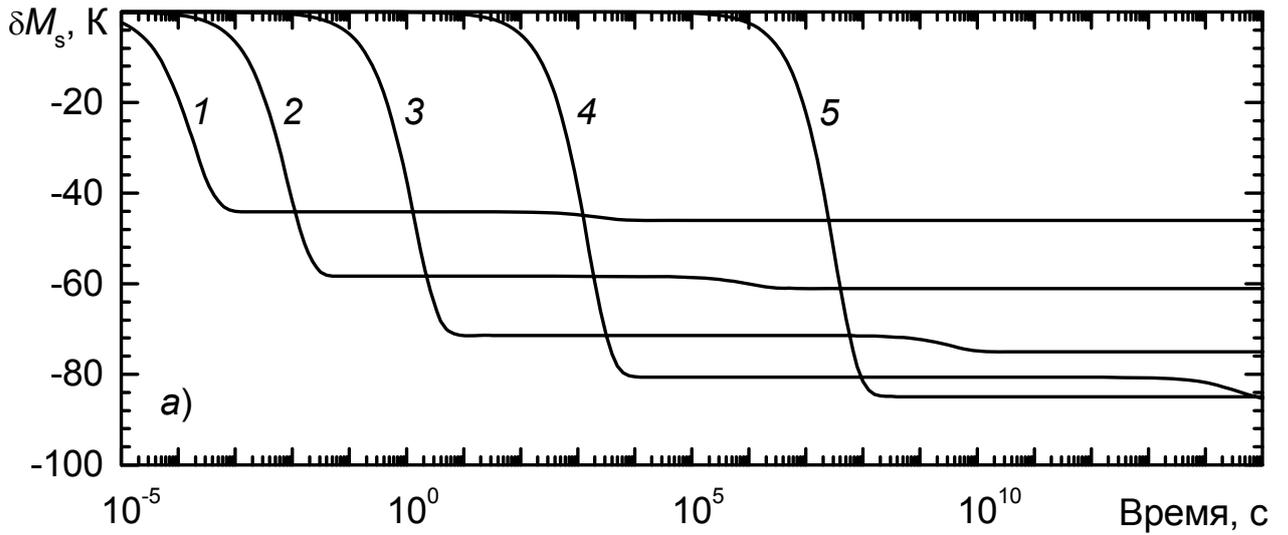


Рисунок 68 — Изменение мартенситной точки  $\delta M_s$  аустенита сплавов железа с 5 (а), 10 (б) и 15 мас. %Mn (в) в процессе выдержки при температурах 773 (1), 673 (2), 573 (3), 473 (4) и 373 К (5)

Рассчитанное нами смещение  $M_s$  обусловлено только термодинамическим фактором. Однако часто наблюдается, что ближнее упорядочение приводит к повышению предела текучести сплава; тогда должна проявиться механическая причина снижения мартенситной точки, обусловленная ростом работы при формоизменении участков аустенита.

То обстоятельство, что выдержка превращающегося в мартенсит аустенита в интервале  $M_s \dots M_f$  приводит к стабилизации  $\gamma$ -фазы, то есть к появлению некоторого температурного интервала, в котором образование мартенсита вообще не происходит, было многократно экспериментально доказано. Гораздо менее определённым является эффект стабилизации при выдержке аустенита над мартенситной точкой. По-видимому, впервые это явление отчётливо наблюдалось С.С. Штейнбергом для инструментальной хромистой стали. Затем существенное снижение мартенситной точки при выдержке над  $M_s$  обнаружили К.А. Малышев [142] и М.Е. Блантер [143, 144] на хромоникелевых сталях с низким содержанием углерода. Объяснение, данное авторами цитированных работ, в общем сводится к гипотезе о закреплении углеродом дислокаций как причине стабилизации. Однако детали механизма перераспределения углерода так и не были рассмотрены.

Интересно, что эффект стабилизации по данным [143] сопровождается повышением предела текучести аустенита. Следует отметить, что в сплавах, охлаждённых от  $1100^\circ\text{C}$ , присутствие большого количества дислокаций нам представляется маловероятным. Увеличение предела текучести вызвано скорее не закреплением дислокаций примесями внедрения, а увеличением сопротивления их движению на начальной стадии деформирования. Стабилизация аустенита в высоконикелевых сплавах при выдержке 3 ч в интервале температур  $100 \dots 900^\circ\text{C}$  была исследована в работе [145]. Для сплава Н26, содержащего 0,02%С, отжиг почти не оказывал эффекта на  $M_s$  ( $\delta M_s = -4^\circ\text{C}$ ), но для сплава Н26Х2 выдержка при  $450^\circ\text{C}$  вызывала понижение  $M_s$  на  $23^\circ\text{C}$ . В этой же работе показано, что причиной стабилизации может быть выделение дисперсных частиц при старении, повышенная плотность дислокаций, создаваемая фазовым наклёпом или пластической деформацией, или возникновение областей химической неоднородности, как в сплаве

НЗЗ. Но в случае сплавов, содержащих хром и углерод, взаимодействие между ними является необходимым условием стабилизации [145, 146].

Как известно, атомы никеля в аустените слабо отталкивают атомы углерода. Поэтому, принимая, что атомы никеля эквивалентны железу, были проведены расчёты смещения  $M_s$  для сталей, содержание углерода и хрома в которых принималось аналогичным [142, 143], а исходное положение мартенситной точки — таким же, как у реальных сплавов, содержавших никель. Как и в рассматриваемых работах, мы предусмотрели в расчетах выдержку при температурах 300, 400 и 500°C. Графики смещения  $M_s$  в зависимости от времени выдержки представлены на рисунке 69, на который нанесены также экспериментальные точки из работ [142, 143]. Отсутствие количественного согласия величины смещения объясняется скорее всего тем, что энергия взаимодействия хром–углерод ( $\epsilon_3^\gamma$ ) для этих сплавов отличается от обычно приводимых в литературе для конструкционных хромистых сталей. Например, авторы [146] при обезуглероживании стали с 0,05 мас. %С в атмосфере водорода наблюдали повышение мартенситной точки на 200°C. Ясно, что здесь влияние углерода на  $M_s$  значительно сильнее, чем в хромистых конструкционных сталях. Если увеличить  $\epsilon_3^\gamma$ , то количественное согласие становится удовлетворительным (см. рис. 69).

Гораздо более важным, с нашей точки зрения, является несовпадение расчётного и экспериментально наблюдавшегося времени начала подъёма  $M_s$ . При выдержке на 300°C их согласие более или менее удовлетворительное, однако при 400 и 500°C подъём мартенситной точки расположен после скачка ближнего порядка, связанного с перераспределением углерода, но до начала скачка ближнего порядка в подсистеме замещения. Конечно, результаты, полученные при температурах 400 и 500°C, могут быть заметно искажены образованием дисперсных частиц карбидов хрома. В то же время установление ближнего порядка в подсистеме хром–углерод при 300°C завершается менее чем за 30 мин. Отсюда следует, что диффузия углерода должна быть заторможена. Одним из возможных механизмов такого торможения является взаимодействие атомов углерода с вакансиями, которые сохраняются при резком охлаждении от высокой температуры и активно

взаимодействуют с атомами углерода [147]. Возможно, что на эффект стабилизации влияет и никель, поскольку, отталкивая углерод, он заставляет его перемещаться в области, богатые хромом. К этому следует добавить, что в работе [148] после закалки высокохромистой стали в остаточном аустените, а также в мартенсите наблюдались сверхструктурные отражения, что свидетельствует об участии в ближнем упорядочении не только диффузии углерода, но и диффузии хрома.

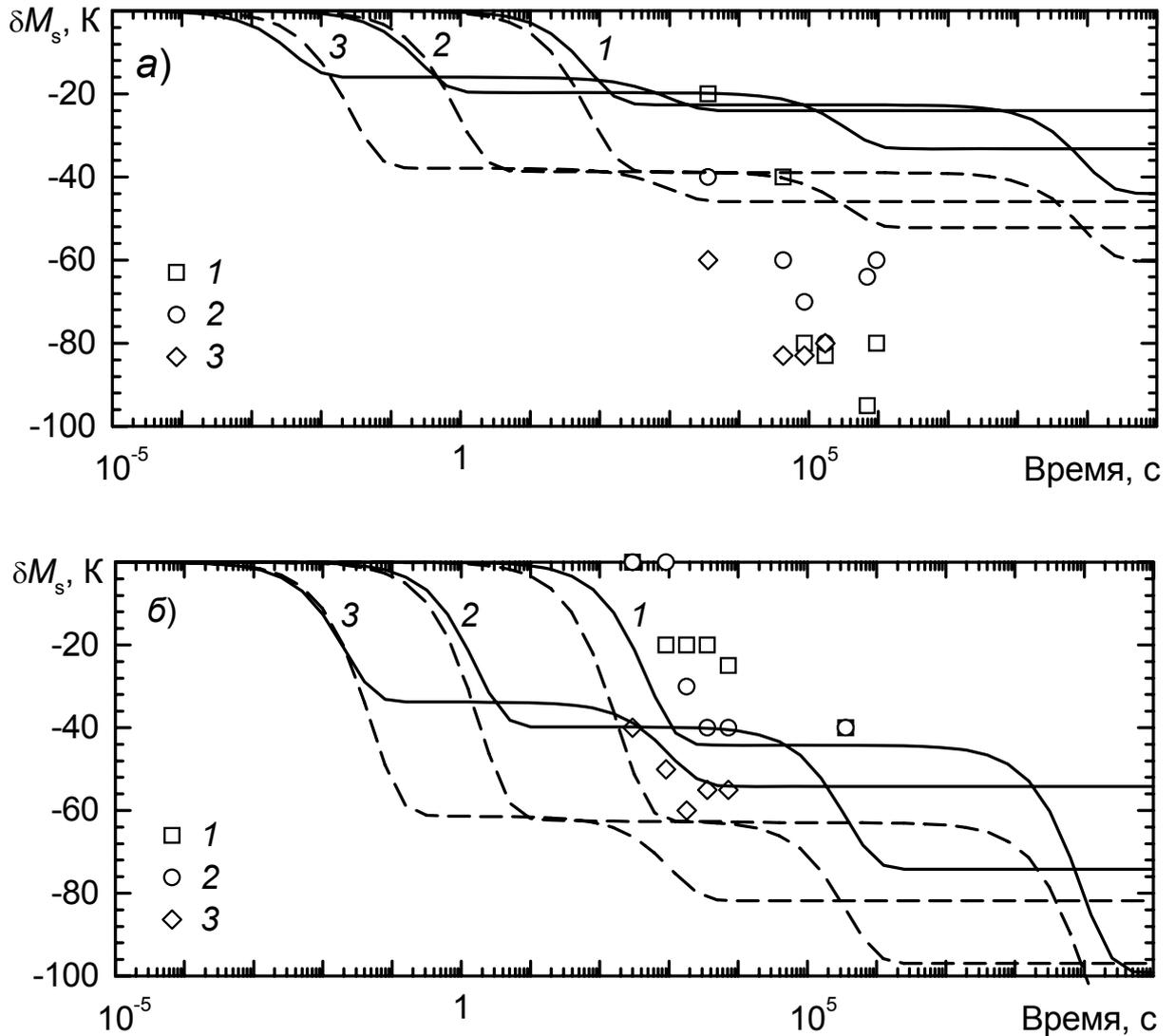


Рисунок 69 — Изменение мартенситной точки  $\delta M_s$  сплавов Fe–9,7 мас. %Cr–0,05 мас. %C (а) и Fe–15,73 %Cr–0,11 мас. %C (б) в процессе выдержки при температурах 573 (1), 673 (2) и 773 К (3) в сравнении с экспериментальными данными [142] (а) и [143] (б).

Пунктирные линии соответствуют увеличенному в 2 раза значению  $\epsilon_3^\gamma$

### 4.3 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Проведен анализ кинетики растворения карбидов во время аустенитизации сплавов. На основе теории Зинера – ХиллERTA и экспериментальных данных различных исследователей получены уравнения и численные значения их коэффициентов, позволяющие рассчитать состав аустенита при заданной температуре спустя то или иное время от начала изотермической выдержки при аустенитизации.

2. Расчётным путём продемонстрировано, что в зависимости от исходной структуры сплава при комнатной температуре (феррито-карбидная смесь или аустенит) и, соответственно, характера процессов во время выдержки при аустенитизации (растворение или выделение карбидов соответственно) может наблюдаться эффект смещения температуры нагрева под закалку, обеспечивающей максимальную твёрдость, который необходимо учитывать при выборе режимов термической обработки изделий.

3. С учётом современных термодинамических данных выполнены расчёты влияния ближнего упорядочения в подсистемах замещения и внедрения на термодинамические функции  $\gamma$ - и  $\alpha$ -твёрдых растворов и тем самым на положение мартенситной точки, то есть создана уточнённая модель стабилизации аустенита по отношению к мартенситному превращению при выдержках выше  $M_s$ , обусловленной ближним упорядочением.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

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

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

3. С использованием сделанных теоретических разработок выполнены расчёты, позволившие предложить ряд сплавов с пониженным содержанием никеля взамен сплава 300X28H2 для изготовления деталей песковых насосов. Проведено экспериментальное исследование структуры и твердости сплава 300X28H2 и двух предложенных сплавов. Испытание опытных сплавов в промышленных условиях

показало, что в ряде случаев они обеспечивали твёрдость и износостойкость не худшую, чем у 300X28H2.

4. На основе классического подхода Зинера – Хиллерта разработана теоретическая модель растворения карбидов в ходе изотермической аустенитизации сплавов. Анализ на основе этой модели имеющихся экспериментальных данных показал, что в высокохромистых чугунах основную роль (во всяком случае, при температурах около 1000 °С и выше) играет растворение крупных частиц эвтектических и заэвтектических карбидов  $(Cr, Fe)_7C_3$ . Эти же данные позволили определить значения кинетических коэффициентов модели, включая энергию активации растворения карбидов, в зависимости от химического состава и количества последних. Использование расчётов в рамках этого уточнённого варианта методики позволяет предсказывать результаты термической обработки с учётом не только температуры, но и времени выдержки при аустенитизации. В частности, такие расчёты позволили дать количественное объяснение ранее наблюдавшемуся в эксперименте эффекту смещения температуры нагрева под закалку, обеспечивающей максимальную твёрдость сплава, в зависимости от его исходной структуры (феррито-карбидная или аустенитная).

5. Разработан уточнённый вариант модели ближнего упорядочения атомов замещения и внедрения в аустените и его влияния на последующее мартенситное превращение (положение точки  $M_s$  и полноту превращения) в рассматриваемых сплавах. Это даёт возможность дальнейшего совершенствования расчётной методики с учётом эффекта термической стабилизации аустенита, обусловленного ближним порядком, в зависимости от скорости охлаждения или изотермических выдержек выше  $M_s$ .

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Цыпин, И.И. Белые износостойкие чугуны / И.И.Цыпин. — М.: Металлургия, 1983. — 176 с.
2. Абразивная износостойкость литых сталей и чугунов / В.М. Колокольников, В.В. Бахметьев, К.Н. Вдовин, В.А. Куц. — Москва, 1997. — 148 с.
3. Мирзаева, Н.М. Изыскание материала и режимов термообработки литого инструмента для резания графита: дисс. ... кандидата технических наук / Н.М. Мирзаева. — Челябинск, 1976.
4. Металловедение и термическая обработка стали: Справочник. В 2-х тт. / Под ред. М.Л.Бернштейна и А.Г.Рахштадта. Т. 1. — М.: Металлургиздат, 1961. — 748 с.
5. Bungardt, K. / Archiv für das Eisenhüttenwesen // Bungardt K., Kunze E., Horn E., 1958, Bd. 29, N. 3, S. 193–203.
6. Жуков, А.А. Износостойкие отливки из комплексно-легированных белых чугунов / А.А.Жуков, Г.И.Сильман, М.С.Фрольцов. — М.: Машиностроение, 1984. — 104 с.
7. Геллер, Ю.А. Инструментальные стали / Ю.А.Геллер. — М.: Металлургия, 1983. — 527 с.
8. Позняк, Л.А. Штамповые стали для холодного деформирования / Л.А.Позняк. — М.: Металлургия, 1966. — 147 с.
9. Фукс-Рабинович, Г.С. Влияние структурных характеристик контактных поверхностей на работоспособность вырубных штампов / Г.С.Фукс-Рабинович, А.Н.Кузнецов, К.С.Леник и др. // Кузнечно-штамповое производство. — 1990. — № 9. — С. 25–27.
10. Феофилов, Р.Н. Мартенситные коррозионностойкие стали в производстве медицинских инструментов: Обзорная информация / Р.Н.Феофилов. — ЦБНТИ Медпром. — 1980. — №5, 82 с.

11. Боголюбский, С.Д. Коррозионная стойкость сталей для изготовления ножей / С.Д.Боголюбский, В.В.Гук, А.П.Шлямнев // МиТОМ. — 2001. — № 7. — С. 10–12.
12. Кукарцева, Л.П. Влияние режима термической обработки на структуру и твердость стали 95Х18 / Л.П.Кукарцева, В.Г.Чикина, З.Г.Щупова // Сталь. — 1979. — № 1. — С. 65–66.
13. Попов, О.А. Вакуумная закалка деталей подшипников из стали 95Х18 / О.А.Попов, А.Н.Красильникова // МиТОМ. — 1977. — № 8. — С. 2–4.
14. Гарбер, М.Е. Износостойкие белые чугуны / М.Е.Гарбер — М.: Машиностроение, 2010. — 280 с.
15. Жуков, А.А. Износостойкие отливки из комплексно-легированных белых чугунов / А.А.Жуков, Г.И.Сильман, М.С.Фрольцов — М.: Машиностроение, 1984. — 104 с.
16. Рожкова, Е.В. Влияние карбидов на износостойкость хромистых чугунов / Е.В.Рожкова, Л.Я.Козлов, Л.М. Романов и др. // Труды ЦНИИТЭИТЯЖМАШ. — 1981. — № 14-81-19.
17. Емелюшин, А.Н. Металловедение, физика и механика применительно к процессу обработки графитированных материалов. Структура и износостойкость инструментов: Монография / А.Н.Емелюшин, Д.А.Мирзаев, Н.М.Мирзаева, Е.В.Петроченко, Н.В.Копцева; под общ. редакцией А.Н. Емелюшина и Д.А. Мирзаева. — Магнитогорск: МГТУ, 2002. — 200 с.
18. Рожкова, Е.В. Оптимизация составов износостойких хромистых чугунов / Е.В.Рожкова, О.М.Романов // МиТОМ. — 1984. — № 10.— С. 45-50.
19. Кириевский, Б.А. Влияние легирующих элементов на структуру и стойкость высокохромистого чугуна при абразивном изнашивании / Б.А.Кириевский, Л.Г.Смолякова, Н.Я.Костинская //Литые износостойкие материалы: сборник научных трудов. Киев: ИПЛ АН УССР, 1978. — С. 45-53.
20. Петроченко, Е.В. Влияние химического состава, условий кристаллизации и режимов термической обработки на особенности микроструктуры, механические и специальные свойства белых хромованадиевых чугунов /

Е.В.Петроченко, Т.С.Валишина // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2009. — № 2. — С. 39-42.

21. Филиппов, М.А. Влияние фазового состава матрицы на износостойкость белого хромистого чугуна. / М.А.Филиппов, Г.Н.Плотников, П.Лхагвадорж // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. — 2001. — № 6. — С. 75-76.

22. Комаров, О.С. Связь микроструктуры со свойствами высокохромистых чугунов / О.С.Комаров, В.М.Садовский, Н.И.Урбанович, С.В.Григорьев // МиТОМ. — 2003. — № 07. — С. 20-23.

23. Петраков, О.В. Структура белых износостойких легированных чугунов / О.В.Петраков, А.Н.Поддубный // МиТоМ. — 2007. — № 8. — С. 36–38.

24. Гарбер, М.Е. Влияние структуры на износостойкость белых чугунов / М.Е.Гарбер, Л.И.Леви, Е.В.Рожкова, И.И.Цыпин // МиТОМ. — 1968. — № 11. — С. 48-52.

25. Рожкова, Е.В. Влияние марганца на превращение аустенита белых хромистых чугунов / Е.В.Рожкова, М.Е.Гарбер, И.И.Цыпин // МиТОМ. — 1981. — №1. — С. 48–51.

26. Петроченко, Е.В. Особенности кристаллизации, формирования структуры и свойств износостойких и жаростойких чугунов в различных условиях охлаждения: дисс. ... доктора технических наук / Е.В.Петроченко — Магнитогорск, 2012.

27. Макаров, А.В. Повышение износостойкости сплавов железа за счет создания метастабильных и нанокристаллических структур: дисс. ... доктора технических наук / А.В.Макаров — Челябинск, 2009.

28. Saunders, N. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide / N.Saunders, A.P.Miodownik // (Pergamon Materials Series. Vol. 1). — Elsevier Science Ltd. — 1998. — 480 pp.

29. Lukas, H.L. Computational Thermodynamics: The Calphad Method / H.L.Lukas, S.G.Fries, B.Sundman // Cambridge University Press. — 2007. — 324 pp.

30. Hillert, M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis. (2nd Edition) / Hillert M. // Cambridge University Press. — 2008. — 510 pp.

31. Shi, P.-F. Computational Thermodynamics and Kinetics in Materials Modeling and Simulations / P.-F. Shi, A. Engström, L. Höglund, Q. Chen, B. Sundman, J. Ågren, M. Hillert // Journal of Iron and Steel Research International. — 2007. — v. 14, No. 5, Suppl. 1. — pp. 210–215.

32. Andersson, J.-O. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science / J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, B. Sundman // Calphad. — 2002. — v. 26, No. 2. — pp. 273–312.

33. Huang, Z. A computational interface for thermodynamic calculations software MTDATA / Z. Huang, P. P. Conway, R. C. Thomson, A. T. Dinsdale, J. A. J. Robinson // Calphad, 2008, v. 32, No. 1, pp. 129–134.

34. Леонович, Б.И. Термодинамический анализ системы железо–хром–углерод / Б.И. Леонович, В.Е. Серебряков, Н.Р. Фраге, А.П. Картавец // Изв. вузов. Чёрная металлургия. — 1989. — № 1. — С. 4–10.

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

36. Качурина, О.И. Термодинамика фазовых равновесий в металлических сплавах, содержащих углерод: Автореф. дисс. ... кандидата хим. наук / О.И. Качурина — Челябинск, 2001. — 23 с.

37. Леонович, Б.И. Термодинамический анализ и фазовые равновесия в системе железо–хром–углерод / Б.И. Леонович // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». — 2009. — № 36, вып. 13. — С. 4–12.

38. Andersson, J.-O. A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–C system / J.-O. Andersson // Met. Trans. — 1988. — v. 19A, No. 3. — pp. 627–636.

39. Lee, B.-J. On the stability of Cr carbides / B.-J. Lee // Calphad. — 1992. — v. 16, No. 2. — pp. 121–149.

40. Попов, В.В. Моделирование превращений карбонитридов при термической обработке сталей / В.В.Попов — Екатеринбург: УрО РАН, 2003. — 380 с.
41. Lee, B.-J. A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–V–C system / B.-J.Lee, D.N.Lee // *J. of Phase Equilibria*. — 1992. — v. 13, No. 4. — pp. 349–364.
42. Bratberg, J. An experimental and theoretical analysis of the phase equilibria in the Fe–Cr–V–C system / J.Bratberg, K.Frisk // *Met. and Mat. Trans.* — 2004. — v. 35A, No. 12. — pp. 3649–3663.
43. Hillert, M. The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts / M.Hillert, L.-I.Staffansson // *Acta Chemica Scandinavica*. — 1970. — v. 24, No. 10. — pp. 3618–3626.
44. Sundman, B. A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices Suitable for Computer Applications / B.Sundman, J.Ågren // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1981. — v. 42, No. 4. — pp. 297–304.
45. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г.Михайлов, Б.И.Леонович, Ю.С.Кузнецов — М.: МИСиС, 2009. — 520 с.
46. Демидович, Б.П. Основы вычислительной математики / Б.П.Демидович, И.А.Марон — М.: Наука, 1966. — 664 с.
47. Кауфман, Л. Расчёт диаграмм состояния с помощью ЭВМ / Л.Кауфман, Х.Бернстейн — М.: Мир, 1972. — 328 с.
48. 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.
49. 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.
50. 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.

51. 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.
52. Payson, P. Martensite Reactions in Alloy Steels / P.Payson, C.H.Savage // Transactions ASM. – 1944. – V. 33. – Pp. 261–275.
53. 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.
54. Grange, R.A. The Temperature Range of Martensite Formation / R.A.Grange, H.M.Stewart // Transactions AIME. – 1946. – V. 167. – Pp. 467–490.
55. Nehrenberg, A.E. / A.E.Nehrenberg // Transactions AIME. – 1946. – V. 167. – Pp. 494–498.
56. 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.
57. 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.
58. Артингер, И. Инструментальные стали и их термическая обработка: Справочник. Пер. с венг. / И.Артингер – М.: Металлургия. — 1982. – 312 с.
59. 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.
60. Воробьёв, В.Г. Термическая обработка стали при температуре ниже нуля / В.Г.Воробьёв — М.: Оборонгиз. — 1954. — 308 с.
61. Гуляев, А.П. Термическая обработка стали / А.П.Гуляев — М.: Машгиз, 1960. — 496 с.

62. Dieck, S. Reversed austenite for enhancing ductility of martensitic stainless steel // S.Dieck, P.Rosemann, A.Kromm, T.Halle / IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2017. — 181

63. Tsuchiyama, T. Microstructure Control of a Low Carbon Martensitic Stainless Steel by Quenching and Partitioning Heat Treatment // T.Tsuchiyama, J.Tobata, T.Tao, N.Nakada, S.Takaki / Materials Science Forum Vols. — 706-709.

64. MOLA, J. Quenching and Partitioning (Q&P) Processing of Martensitic Stainless Steels // J.MOLA, B.C.DE COOMAN / METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS. — 2013. — 44A. — Pp.946–967.

65. Счастливец, В.М. Структура термически обработанной стали / В.М.Счастливец, Д.А.Мирзаев, И.Л.Яковлева — М.: Metallurgiya, 1994. — 288 с.

66. Koistinen, D.P. A General Equation Prescribing the Extent of the Austenite-Martensite Transformation in Pure Iron-Carbon Alloys and Plain Carbon Steels / D.P.Koistinen, R.E.Marburger // Acta Metallurgica – 1959. – V. 7. – No. 1. – Pp. 59–60.

67. Гуляев, А.П. Инструментальные стали: справочник / А.П.Гуляев, К.А.Малинина, С.М.Саверина. — М.: Машиностроение, 1975. — 272 с.

68. Раузин, Я.Р. Термическая обработка хромистой стали / Я.Р.Раузин — М.: Машиностроение, 1978. — 280 с.

69. Морозов, О.П. О некоторых закономерностях превращения в железе при охлаждении с высокими скоростями / О.П.Морозов, Д.А.Мирзаев, М.М.Штейнберг // Физика металлов и металловедение. — 1971. — т. 32, вып. 6. — С. 1290–1296.

70. Блантер, М.Е. Мартенситные превращения и механическое состояние фаз / М.Е.Блантер // МиТОМ. – 1975. – № 5. – С. 7–11.

71. Меташоп, Л.А. Наклёп, рекристаллизация и разупрочнение легированного аустенита / Л.А.Меташоп, М.Е.Блантер // Металловедение и обработка металлов. — 1957. — № 5. — С. 15–23.

72. Золоторевский, В.С. Механические свойства металлов: Учебник для вузов / В.С.Золоторевский — М.: МИСиС, 1998. — 398 с.
73. Журавлёв, В.Н. Машиностроительные стали: Справочник / В.Н.Журавлёв, О.И.Николаева — М.: Машиностроение, 1992. — 480 с.
74. Пикеринг, Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей: Пер. с англ. / Ф.Б.Пикеринг — М.: Металлургия, 1982. — 184 с.
75. Металловедение. Сталь: Справ. изд. в 2-х тт., 4-х кн. Пер. с нем. / Т. 2. Применение. Кн. 2. — М.: Металлургия, 1995. — 399 с.
76. Ульянин, Е.А. Коррозионностойкие стали и сплавы: Справ. изд. / Е.А.Ульянин — М.: Металлургия, 1991. — 256 с.
77. Давыдов, Н.Г. Высокомарганцевая сталь / Н.Г.Давыдов — М.: Металлургия, 1979. — 176 с.
78. Материалы в машиностроении. Выбор и применение: Справочник в 5 тт. / Т. 3. Специальные стали и сплавы. — М.: Машиностроение, 1968. — 448 с.
79. Блантер, М.Е. К вопросу о природе мартенситного превращения / М.Е.Блантер, П.В.Новичков // Металловедение и обработка металлов. — 1957. — № 6. — С. 11–14.
80. Емелюшин, А.Н. Разработка нового класса ледебуритных сплавов для инструментов, обрабатывающих неметаллические материалы в условиях умеренного нагрева режущей кромки: Дисс. ... доктора технических наук / А.Н.Емелюшин — Магнитогорск, 2000. — 279 с.
81. Ковальченко, М.С. Анизотропия микротвёрдости поликристаллических карбидов переходных металлов VI группы / М.С.Ковальченко, Ю.И.Роговой // Порошковая металлургия. — 1971. — № 2. — С. 93–99.
82. Чугун: Справочник. / Под ред. А.Д.Шермана и А.А.Жукова. — М.: Металлургия, 1991. — 574 с.
83. Дондик, И.Г. Механические испытания металлов: Справочник / И.Г.Дондик — Киев: Изд-во АН УССР, 1962. — 228 с.
84. Тылкин, М.А. Справочник термиста ремонтной службы / М.А.Тылкин — М.: Металлургия, 1981. — 648 с.

85. Hardness Conversions for Hardened Steel // Metal Progress. — 1944. — v. 45. No. 3. — P. 502B.
86. Leckie-Ewing, P. A study of the microhardness of the major carbides in some high speed steels / P. Leckie-Ewing // Transactions of the ASM, 1952. — v. 44. — Pp. 348–366.
87. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: справ. изд. / А.П.Шлямнев и др. — М.: Интермет Инжиниринг, 2000. — 232 с.
88. Металловедение и термическая обработка стали и чугуна: Справочник. / Под ред. акад. Н.Т.Гудцова, М.Л.Бернштейна, А.Г.Рахштадта. — М.: Metallurg-издат, 1957. — 1204 с.
89. Машиностроение: Энциклопедический справочник. Раздел 2: Материалы машиностроения. Т. 3. / Отв. ред. И.А.Одинг. — М.: Машгиз, 1947. — 712 с.
90. Попова, Т.Н. Инструментальная коррозионностойкая сталь 50X14МФ / Т.Н.Попова, Г.А.Хасин, Г.П.Никитина и др. // Сталь. — 1986. — № 12 — С. 89–91.
91. Кусака, К. Об особенностях термической обработки нержавеющей подшипниковой стали 14Cr–4Mo / К.Кусака, К.Мураи. // Тэцу то хаганэ. — 1964. — Т. 50. — № 4. — С. 635–636.
92. Пань Цзуи. Влияние термической обработки на микроструктуру и свойства штамповой стали 1.6С–10Cr / Пань Цзуи, Ши Жунцай, Лэн Гуанжун и др. // Цзиньшу жэчули. — 2002. — Т. 27. — № 1. — С. 5–8.
93. Попов, А.А. Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита: справочник термиста / А.А.Попов, Л.Е.Попова // М.: Metallurgiya, 1965. — 496 с.
94. Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle / F. Wever, A. Rose, W. Peter, W. Strassburg, L. Rademacher — Düsseldorf: Verlag Stahleisen m.b.H., 1961.
95. Буркин, В.С. Влияние содержания углерода на физико-механические свойства коррозионно-стойких сталей мартенситного класса / В.С.Буркин, Т.М.Пономарева, Ю.И.Дьяков, А.И.Гришина // Подшипниковые стали и сплавы.

Совершенствование технологии их термической обработки: Сб. науч. тр. — М.: Специнформцентр НПО ВНИПП, 1987. — № 1. — С. 94–99.

96. Koryagin, Yu.D. Optimization of Chemical Composition and Heat Treatment of High-Carbon Iron Alloys with 14 % Chromium and 3 % Vanadium / Yu.D.Koryagin, K.Yu.Okishev, A.S.Sozykina // Materials Science Forum. — 2016. — vol. 843. — Pp. 111–116.

97. Мирзаев, Д.А. Влияние скорости охлаждения на положение мартенситных точек. Углеродистые стали / Д.А.Мирзаев, М.М.Штейнберг, Т.Н.Пономарёва, В.М.Счастливцев. // Физика металлов и металловедение. — 1979. — Т. 47. — Вып. 1. — С. 125–135.

98. 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.

99. Мирзаев, Д.А. Особенности мартенситного и бейнитного превращения в хромистых сталях / Д.А.Мирзаев, С.Е.Карзунов, В.М.Счастливцев, И.Л.Яковлева, Е.В.Харитоновна // Физика металлов и металловедение. — 1986. — Т. 62. — Вып. 2. — С. 318–327.

100. Счастливцев, В.М. Структура термически обработанной стали / В.М.Счастливцев, Д.А.Мирзаев, И.Л.Яковлева. — М.: Металлургия, 1994. — 288 с.

101. Розанов, А.Н. Влияние углерода и температуры закалки стали на твёрдость мартенсита / А.Н.Розанов // ДАН СССР. — 1957. — т. 115, № 4 — С. 721–722.

102. Долговечность оборудования огнеупорного производства / В.С.Попов, Н.Н.Брыков, Н.С.Дмитриченко, П.Г.Приступа. — М.: Металлургия, 1978. — 232 с.

103. Косицына, И.И. Закономерности формирования структуры и свойств высокопрочных аустенитных сталей разных систем легирования с карбидным упрочнением: Дисс. ... доктора технических наук / И.И.Косицына — Екатеринбург, 2004. — 259 с.

104. Maratray, F. Atlas: courbes de tranformation de fontes blanches au chrome et au chrome-molybdène / F.Maratray, R.Usseglio-Nanot — Paris: Climax Molybdenum S.A., 1970. — 198 pp.

105. Накадзава, К. Влияние условий аустенитизации на точку  $M_s$  заэвтектоидных легированных сталей / К.Накадзава // Нихон киндзоку гаккайси, 1963. — т. 27. — № 6. — С. 245–250. (Реферат см.: МиТОМ. — 1964. — № 6. — С. 62–63.).

106. Wert, C. Interference of growing spherical precipitate particles / C.Wert, C.Zener // J. Appl. Phys. — 1950. — v. 21, No. 1. — Pp. 5–8.

107. Bowen, A.W. Solute Diffusion in Alpha- and Gamma-Iron / A.W.Bowen, G.M.Leak // Met. Trans. — 1970. — v. 1, No. 6. — Pp. 1695–1700.

108. Грузин, П.Л. Диффузия кобальта, хрома и вольфрама в железе и стали / П.Л.Грузин // ДАН СССР. — 1954. — т. 94, № 4. — С. 681–684.

109. Герцрикен, С. Исследование диффузии хрома в сплавах железо–хром с примесями / С.Герцрикен, И.Дехтяр // ЖТФ. — 1950. — т. 20, вып. 8. — С. 1005–1014.

110. Hillert, M. Solid State Phase Transformations / M.Hillert // Jernkontorets Annaler. — 1957. — v. 141, No. 11. — Pp. 757–790.

111. Zener, C. Kinetics of the Decomposition of Austenite / C.Zener // Trans. AIME. — 1946. — v. 167. — Pp. 550–583.

112. Hillert, M. Solid State Phase Transformations / M.Hillert // Jernkontorets Annaler. — 1957. — v. 141, No. 11. — Pp. 757–790.

113. Окишев, К.Ю. Изменение структуры и твёрдости высокохромистых сталей и чугунов с температурой нагрева под закалку / К.Ю.Окишев, А.С.Созыкина // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». — 2011. — № 14, вып. 16. — С. 67–70.

114. Мирзаев, Д.А. Термическая обработка отливок из белого износостойкого чугуна / Д.А.Мирзаев, Ю.Д.Корягин, А.А.Куликов, А.С.Созыкина // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». — 2013. — том 13, № 2. — С. 111–115.

115. Окишев, К.Ю. Теория и моделирование кинетики фазовых превращений и структура фаз в сплавах железа: Дисс. ... доктора физико-математических наук / К.Ю.Окишев — Челябинск. — 2013. — 296 с.

116 Штейнберг, С.С. Исследование превращения аустенита в углеродистых и некоторых специальных сталях при низких температурах / С.С.Штейнберг, В.И.Зюзин // *Металлург.* — 1936. — № 8. — С. 3-15.

117. Мирзаев, Д.А. Анализ связанного с изменением ближнего порядка влияния скорости охлаждения на мартенситную точку / Д.А.Мирзаев, А.И.Баев, В.М.Счастливец // *ФММ.* — 1988. — т. 66, вып. 6.— С. 1216–1218.

118. Мирзаев, Д.А. Роль ближнего упорядочения в стабилизации аустенита легированных сталей / Д.А.Мирзаев, А.И.Баев, В.М.Счастливец // *ФММ.* — 1990. — т. 69, вып. 2. — С. 128–133.

119. Баев, А.И. Влияние процессов ближнего упорядочения на мартенситную точку легированных сталей / А.И.Баев, Д.А.Мирзаев, В.М.Счастливец // *ФММ.* — 1991. — т. 71, вып. 6. — С. 164–172.

120. Штремель, М.А. Ближний порядок в тройных твёрдых растворах замещения–внедрения / М.А.Штремель, Ю.А.Крупин, Е.Б.Зарецкий // *ФММ.* — 1978. — т. 46, вып. 5. — С. 984–993.

121. Мирзоев, А.А. Расчёт параметров стабильности ГЦК-растворов Fe–Cr с использованием результатов первопринципного моделирования / А.А.Мирзоев, М.М.Ялалов, Д.А.Мирзаев // *ФММ.* — 2007. — т. 103, № 1. — С. 86–90.

122. Мирзаев, Д.А. Ближнее упорядочение в твёрдых растворах железо–марганец–углерод / Д.А.Мирзаев, К.Ю.Окишев, А.С.Созыкина, А.А.Мирзоев // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия».* — 2009. — № 36. — вып. 13. — С. 46–50.

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

124. Мирзаев, Д.А. Термодинамика мартенситного превращения в сплавах Fe–C / Д.А.Мирзаев, В.М.Счастливец, А.Г.Тайсетдинова // ФММ. — 1987. — т. 63, вып. 5. — С. 943–950.

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

126. Wada, T. Activity of Carbon and Solubility of Carbides in the FCC Fe–Mo–C, Fe–Cr–C and Fe–V–C Alloys / T.Wada, H.Wada, J.F.Elliot, I.Chipman // Met. Trans. — 1972. — v. 3, No. 11. — P. 2865–2872.

127. Мирзаев, Д.А. Особенности мартенситного и бейнитного превращения в хромистых сталях / Д.А.Мирзаев, С.Е.Карзунов, В.М.Счастливец, И.Л.Яковлева, Е.В.Харитоновна // ФММ. 1986. — т. 62, вып. 2. — С. 318–327.

128. Alberry, P.J. Interdiffusion of Cr, Mo and W in Iron / P.J.Alberry, C.W.Haworth // Metal Science. — 1974. — v. 8. — Pp. 407–412.

129. Криштал, М.А. Механизм диффузии в железных сплавах / М.А.Криштал — М.: Metallurgy. — 1972. — 400 с.

130. Мирзаев, Д.А. Влияние ближнего упорядочения на положение мартенситных точек хромистых сталей / Д.А.Мирзаев, А.И.Баев, В.М.Счастливец // Известия АН СССР. Металлы. — 1989. — № 4. — С. 109–113.

131. Мирзаев, Д.А. Влияние ближнего упорядочения на мартенситное превращение в сплавах железо–никель–углерод / Д.А.Мирзаев, К.Ю.Окишев, А.С.Созыкина, И.В.Лапина // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». — 2011. — № 36. — вып. 17. — С. 61–65.

132. Блантер, М.Е. Мартенситные превращения и механическое состояние фаз / М.Е.Блантер // МиТОМ. — 1975. — № 9. — С. 7–10.

133. Могутнов, Б.М. Термодинамика железоуглеродистых сплавов / Б.М.Могутнов, И.А.Томилин, Л.А.Шварцман — М.: Metallurgy. — 1972. — 328 с.

134. Kaufman, L. Calculation of the binary phase diagrams of iron, chromium, nickel and cobalt / L.Kaufman, H.Nesor // *Z. Metallkunde.* – 1973. – Bd. 64. – H. 4. – S. 255.

135. Гольдштейн, М.И. Специальные стали / М.И.Гольдштейн, С.В.Грачев, Ю.Д.Векслер. — М.: Металлургия. — 1985. — 405 с.

136. Замбрицкий, В.Н. Влияние термической и радиационной обработки аустенита на мартенситное превращение в сплавах Fe–Ni / В.Н.Замбрицкий, О.П.Максимова, П.Л.Грузин, Ю.Л.Родионов, Г.Г.Исфандияров, В.Н.Селезнев // *ФММ.* – 1980. – Т. 49. – Вып. 3. – С. 562–572.

137. Журавлёв, Л.Г. О влиянии дисперсных частиц на мартенситное превращение / Л.Г.Журавлёв, М.М.Штейнберг, Ю.Б.Пейсахов // *Термическая обработка и физика металлов.* Вып. 4. – Свердловск: УПИ, 1978. – С. 30–34.

138. Лысак, Л.И. Влияние структурного состояния аустенита на характеристики магнитного превращения в никелевой стали / Л.И.Лысак, В.Е.Данильченко, В.А.Охрименко // *Доклады АН СССР.* – 1981. – Т. 257. – № 6. – С. 1367–1369.

139. Benz, R. Thermodynamics of the Fe–Mn–C System from Solid State EMF Measurements / R.Benz // *Met. Trans.* – 1974. – V. 5. – No. 10. – Pp. 2217–2224.

140. Massardier, V. Mn–C interaction in Fe–C–Mn steels: study by thermoelectric power and internal friction / V.Massardier, E.Le Patezour, M.Soler, J.Merlin // *Met. and Mat. Trans. A.* – 2005. – V. 36A. – No. 7. – Pp. 1745–1755.

141. Oda, K. Local interactions in carbon–carbon and carbon–M (M: Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC  $\gamma$ -iron / K.Oda, H.Fujimura, H.Ino // *J. Phys.: Cond. Matter.* – 1994. – V. 6. – No. 3. – Pp. 679–692.

142. Малышев, К.А. Стабилизация аустенита при температурах выше интервала мартенситного превращения / К.А.Малышев, Н.А.Бородина, В.А.Мирмельштейн // *ФММ.* — 1956. — т. 2, вып. 2. — С. 272–284.

143. Серебренникова, Б.Г. О природе термической стабилизации аустенита / Б.Г.Серебренникова, М.Е.Блантер // *МиТОМ.* — 1972. — № 2. — С. 7–9.

144. Блантер, М.Е. Исследование термической стабилизации аустенита / Блантер М.Е. // *МиТОМ.* — 1972. — № 5. — С. 60.

145. Журавлёв, Л.Г. Стабилизация аустенита в сплавах с изотермической и атермической кинетикой мартенситного превращения / Л.Г.Журавлёв, М.М.Штейнберг, Ю.Б.Пейсахов // Известия вузов. Чёрная металлургия. — 1976. — № 4. — С. 138–140.

146. Бородина, Н.А. Влияние углерода на стабилизацию аустенита в Fe–Cr–Ni сплавах / Н.А.Бородина, К.А.Малышев, В.А.Мирмельштейн // ФММ. — 1958. — т. 6, вып. 5. — С. 937–938.

147. Криштал, М.А. Концентрация вакансий в сплавах железо–хром / М.А.Криштал // ФММ. — 1960. — т. 10, вып. 5— С. 720.

148. Голуб, С.Я. Структурное состояние мартенсита хромистых сталей / С.Я.Голуб, М.В.Карпец // ФММ. — 1987. — т. 64, вып. 4. — С. 775–783.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А



**Закрытое акционерное общество  
Машиностроительный завод  
«МЕТАБ»**

454008, г. Челябинск, ул. Автодорожная. 10А  
ИНН 7448028234, Р/с 40702810072190001277, К/с 30101810700000000602  
БИК 047501602 отделение N8597 Сбербанк России ОАО  
Тел/факс. (351) 791-76-93, 791-46-08 e-mail: [metab@yandex.ru](mailto:metab@yandex.ru) [www.metab.ru](http://www.metab.ru)

УТВЕРЖДАЮ

Директор ЗАО МЗ «МЕТАБ»

Г.М. Пястолов

2014

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы  
аспиранта кафедры «Физическое металловедение и физика твердого тела»  
ЮУрГУ

Созыкиной Анны Сергеевны

«Прогнозирование и исследование фазового состава и твердости износостойких высокохромистых сплавов железа с углеродом на основе термодинамики фазовых превращений и кинетических эффектов»

Настоящий акт составлен о том, что материалы диссертационной работы Созыкиной А.С. внедрены и используются при выборе износостойкого чугуна для песковых насосов, производимых на ЗАО «МЕТАБ». Автор работы А.С. Созыкина на основе компьютерного моделирования равновесия аустенитной и карбидной фазы ((Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>) разработала способ определения равновесных составов этих фаз. Далее моделируется процесс охлаждения отливок песковых насосов, для которого учитывается образование мартенсита ниже температуры M<sub>n</sub>. При этом на основе уравнения Койстинена-Марбургера устанавливается количество мартенсита. Далее автор суммировала вклад фазовых составляющих, что позволило прогнозировать уровень твердости. Поскольку химический состав аустенита рассчитывается на основе решения термодинамических уравнений, а потому зависит от исходных составов чугунов, то варьирование химического состава позволяет в широких пределах изменять прокаливаемость чугунов, о которой можно судить по диаграммам кинетики изотермического распада аустенита в сталях, имеющих такой же состав аустенита как и аустенит чугуна. Практическая цель данной работы заключалась в поиске составов износостойких легированных хромистых чугунов, которые при равной или более высокой износостойкости содержали бы меньшее количество дорогого и дефицитного никеля, чем используемый в настоящее время на ЗАО «МЕТАБ» 300X28H2. В итоге на основе разработанной методики автор предложила 8 чугунов, которые как видно из таблицы действительно обладают высокой твердостью.

Плавка	Химический состав, %	Твердость
--------	----------------------	-----------

	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	HB
66	3,03	1,6	1,23	0,031	0,015	26,5	0,86	477
67	3,50	2,8	1,31	0,043	0,040	26,2	0,08	495
4	1,58	1,94	0,61	0,050	0,16	29,4	0,8	363-375
5	2,07	2,12	0,82	0,036	0,16	34,1	0,78	444
6	2,3	2,12	0,68	0,032	0,13	33,0	0,70	444
19	2,65	3,38	0,90	0,033	0,084	20,08	0,93	444-460
20	2,61	3,56	0,98	0,031	0,032	21,7	0,97	477
21	2,84	3,4	1,09	0,036	0,029	23,0	0,70	495

Испытание опытных чугунов показало, что некоторые из них имеют износостойкость при истирании песком близкую или равную износостойкости чугуна 300X28H2.

Работа А.С. Созыкиной несомненно создает основу для замены этого чугуна другими более дешевыми и принесет нашему предприятию экономический эффект.

Начальник  
Литейного производства



М.И. Кашарнов

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе  
д.т.н., профессор

*А.А. Радионов*  
А.А. Радионов  
Южно-Уральский  
государственный  
университет  
2018 г.

АКТ

внедрения в учебный процесс результатов  
кандидатской диссертационной работы Созыкиной Анны Сергеевны

Настоящий акт подтверждает использование в учебном процессе факультета материаловедения и металлургических технологий (МиМТ) результатов кандидатской диссертационной работы А.С. Созыкиной, выполненной на тему «Моделирование превращений при аустенитизации и закалке и прогнозирование твердости высокохромистых сталей и чугунов на основе термодинамических и кинетических расчетов».

Представленные в диссертационной работе материалы (методика расчёта растворения карбидов в аустените, как конкретный пример общей теории диффузионно-контролируемых фазовых превращений, и расчёт количества фаз и твёрдости сплава в закалённом состоянии) используются в лекциях, практических занятиях и семинарах, а также при выполнении курсовой работы для бакалавров, обучающихся по направлениям 22.03.02 «Металлургия», 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» и магистров по направлению 22.04.02 «Металлургия» в рамках следующих дисциплин: «Компьютерное проектирование процессов термообработки», «Моделирование свойств материалов и оптимизация технологических процессов» и «Прогнозирование превращений при термической обработке металлов» соответственно. Также работа апробирована и ее результаты используются при выполнении студентами выпускных квалификационных работ.

Заведующий кафедрой материаловедения  
и физико-химии материалов,  
д.т.н., профессор

*Г.Г. Михайлов*  
Г.Г. Михайлов

Декан факультета материаловедения  
и металлургических технологий,  
к.т.н., доцент

*М.А. Иванов*  
М.А. Иванов