

Э.В. Приходько, Т.В. Сенина, Л.А. Головки

О ВЛИЯНИИ СОСТАВА СТАЛИ НА СОСТАВ И КОЛИЧЕСТВО ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

Установлены закономерности для аналитического обобщения экспериментальной информации о процессах, протекающих при выделении дисперсных фаз в сталях и сплавах.

Вопросы регулирования состава и количества дисперсных фаз, равно как и их распределения и формы выделения, относятся к числу наиболее актуальных при решении проблемы создания сталей нового поколения. С целью получения новых знаний о физической сущности и количественных закономерностях этих процессов ранее был выполнен большой объем трудоемких экспериментальных исследований [1–3] по определению состава и количества дисперсных фаз в сталях различного назначения. Однако полученная информация оказалась практически не поддающейся аналитическому обобщению, в связи с чем интерес к ее получению стал постепенно угасать. Преодолеть это затруднение представляется возможным, используя методологию физико-химического моделирования.

Как показано таким путем в работе [4], в низкоуглеродистых сталях, микролегированных ниобием и ванадием, между количеством дисперсных карбонитридных фаз и их составом существует тесная связь. Для ее выявления информация о составе должна быть закодирована в терминах модельных параметров, характеризующих межатомное взаимодействие в соответствующем материале [5]. В общем случае целесообразность такой кодировки предопределена кооперативным характером ионообменных процессов между сосуществующими фазами (по аналогии с взаимодействием металла и шлака при выплавке чугуна и стали [6]). Подобные воззрения развиваются в работах С.И.Губенко [7] при анализе закономерностей формирования состава и свойств неметаллических включений в стали в зависимости от ее состава. К сожалению, интересные идеи в части согласованного изменения в подобных случаях составов и количества сосуществующих фаз являются, в основном, логическими построениями. Рассмотрим возможность конкретизации подобных представлений на языке численных расчетов.

Брауном М.П. показано [8], что в матрице сложнолегированных сталей растворено значительно большее количество каждого из легирующих элементов, чем в матрице одинарно легированных сталей. Анализ этих результатов сквозь призму сложившихся представлений о влиянии углерода и некоторых легирующих элементов на силы связей в бинарных сплавах железа показал, что при многокомпонентном

легировании принцип аддитивного суммирования влияния различных элементов на состав, структуру и свойства избыточных фаз не применим. Расчеты, базирующиеся на этом принципе, могут приводить даже к ошибочным качественным выводам из-за сложной суперпозиции взаимодействий легирующих элементов между собой, атомами железа и углерода. По этой причине представляются бесперспективными попытки экспериментальным или расчетным (с помощью активностей) путем установить очередность замещения атомов железа в карбидах легирующими элементами, выяснить растворимость их в карбидах среднеуглеродистых сталей вне взаимосвязи с процессами, попутно протекающими в матрице сплава.

В работах [9,10] приведены состав и результаты фазового химического анализа двадцати хромомарганцовистых сталей, дополнительно легированных Si, W, Mo, Ti, V; стали также содержали разное количество никеля и углерода. В табл.1 приведен состав некоторых из сталей, в табл.2 – результаты расчета по этим данным параметров Z^Y и d общего состава, а также значений параметров Z_o^Y , d_o и n_o , рассчитываемых по составу стали без железа (т.е. по составу легирующего комплекса) [5]. Приведены также значения подобных параметров с индексом «*m*», характеризующие при развиваемой схеме расчетов состояние матрицы (т.е. системы C+Si+Mn). Как следует из рис.1 и 2, ввод критерия Z_o^Y выявляет четкие зависимости количества карбидной фазы при разных температурах отпуска от общего состава легирующей системы.

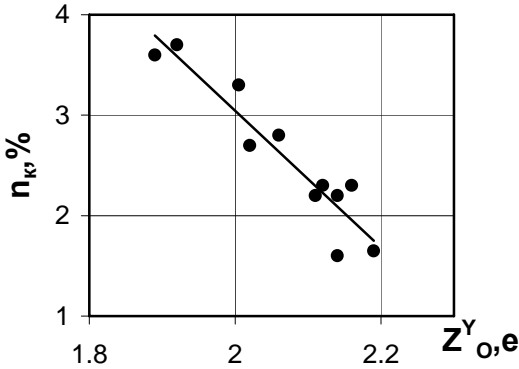
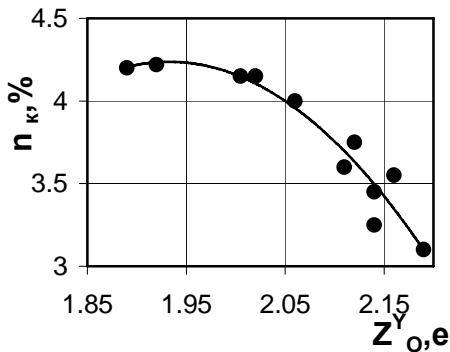
Таблица 1. – Химический состав сталей (вес.%).

№	Сталь	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	V	Ti
1	20ХГВТ	0,20	1,20	0,29	1,26	–	–	0,78	–	0,07
2	40ХГВТ	0,41	0,96	0,33	1,21	–	–	0,82	–	0,08
3	30ХГСНТ	0,27	1,12	1,08	1,24	0,88	–	–	–	0,08
4	30ХГМТ	0,30	1,12	0,27	1,25	–	0,47	–	–	0,10
5	35ХНМ	0,37	0,69	0,24	1,55	1,68	0,29	–	–	–
6	34ХНЗМФ	0,35	0,71	0,28	1,37	3,41	0,38	–	0,17	–

Следует отметить, что на ранней стадии анализа подобной информации много внимания было уделено изучению взаимосогласованности изменения составов ферритной и карбидной фаз [7]. Наличие такой согласованности послужило эмпирическим основанием гипотезы о кооперативном характере процессов перераспределения компонентов между сосуществующими фазами. Теперь, учитывая новые методические наработки [4, 5], появилась возможность дальнейшего развития этой гипотезы.

Таблица 2. – Модельные параметры структуры для составов из табл.1.

№	Полный состав		Состав стали без Fe			Матричный состав (C-Mn-Si)		
	Z^y, e	$d \cdot 10^{-1}, \text{нм}$	Z_o^y, e	$d_o \cdot 10^{-1}, \text{нм}$	n_o	Z_m^y, e	$d_m \cdot 10^{-1}, \text{нм}$	n_m
1	1,242	2,790	2,192	2,425	0,0787	1,738	2,074	0,0482
2	1,251	2,756	2,062	2,195	0,0927	1,616	1,826	0,0633
3	1,280	2,758	2,019	2,291	0,1218	1,728	2,005	0,0813
4	1,247	2,775	2,138	2,319	0,0860	1,680	1,944	0,0549
5	1,270	2,764	2,005	2,308	0,0848	1,558	1,766	0,0538
6	1,299	2,768	1,924	2,399	0,1313	1,594	1,793	0,0540

Рис. 1. Соотношение между количеством карбидной фазы и параметром Z_o^y состава стали после отпуска при 400°C.Рис. 2. Соотношение между количеством карбидной фазы и параметром Z_o^y состава стали после отпуска при 600°C.

При сопоставлении данных [9, 10], сведенных в табл.3, с результатами расчетов (по типу табл.2) характеристик взаимодействия в различных подсистемах состава мы считали необходимым ограничиться использованием в регрессионных моделях максимум трех переменных.

Таблица 3. – Количество карбидной фазы в сталях после отпуска (%).

№ п/п	Сталь	Температура отпуска		
		400°С	500°С	600°С
1	20ХГВТ	1,65	2,40	3,10
2	40ХГВТ	2,80	3,60	4,00
3	30ХГСНТ	2,75	3,83	4,20
4	30ХГМТ	2,20	2,70	3,45
5	35ХНМ	3,30	4,00	4,25
6	34ХНЗМФ	3,70	4,15	4,35

С учетом этого ограничения к числу наиболее точных ($r \geq 0,93$) следует отнести модель, связывающую количество карбидной фазы (n_k) с ее составом ($Z_{O_k}^Y$ характеризует сочетание концентраций легирующих элементов, растворенных в карбиде), параметром d для общего состава стали и химическим эквивалентом Z_m^Y ее матрицы:

$$n_k = 3,90Z_{O_k}^Y - 32,5d - 5,14Z_m^Y + 97,72 \quad (1)$$

Графическое представление этих результатов на рис.3 свидетельствует об их надежности. Оценивая их, отметим принципиальную особенность методологии подобного обобщения

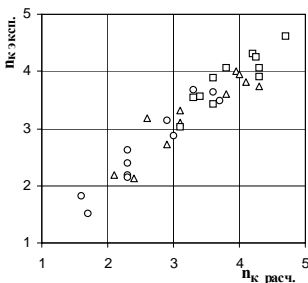


Рис.3. Соотношение расчетных по уравнению (1) и экспериментальных значений количества карбидной фазы (O, Δ, □ – отпуск соответственно при 400, 500 и 600°С).

опытных данных – они как бы абстрагированы от конкретных концентраций компонентов стали. В литературе же основное внимание уделяется, как правило, выяснению роли изменения содержания того или иного легирующего элемента, в силу разных причин оказавшегося на данном этапе в центре внимания исследования.

Переход от установления таким образом частных корреляций к созданию целостной картины связан с большими методическими

затруднениями и сводится, как правило, к формулировке общих положений, не всегда подкрепленных достаточно представительной экспериментальной информацией. Винокур Б.Б., в частности, обратил внимание [11] на одно важное обстоятельство, зачастую не принимаемое исследователями во внимание при обсуждении вопроса об образовании и стабильности карбидов и других соединений в стали. Речь идет о том, что при объяснении этой стабильности обычно оперируют термодинамическими и структурными характеристиками, полученными для карбидов (как и любых других дисперсных фаз) в «чистом», свободном состоянии как отдельного вещества. В стали же любые соединения существуют не изолировано, а во взаимодействии с окружающей их матричной фазой, вследствие чего термодинамические характеристики образования и диссоциации соединений могут существенно отличаться от установленных для чистых веществ. Очевидно, что степень такого отличия является переменной, зависящей от состава стали. Это необходимо учитывать, поскольку принято считать, что при наличии в стали нескольких карбидообразующих элементов по мере повышения температуры отпуска из мартенсита, например, должны выделяться все более стойкие карбидные фазы в последовательности, отражающей увеличение в них прочности межатомной связи [11]. В качестве таких фаз могут быть твердые растворы карбидов и карбонитридов с разной степенью нестехиометрии, и легированный цементит, и интерметаллиды. Наличие надежной, казалось бы, информации о термодинамике образования подобных фаз, к сожалению, пока не внесло дополнительной ясности в обсуждаемую проблему.

Для обоснования развиваемых представлений важное значение имеют результаты анализа информации о структуре жаропрочных сталей разных классов. Единая схема такого анализа, использованная в описанных ниже исследованиях, рассмотрена на примере ферритных сталей высокой жаропрочности, достигаемой за счет упрочнения интерметаллидными фазами. Состав небольшой группы таких сталей приведен в табл.4.

Таблица 4. – Химический состав жаропрочных ферритных сталей на основе 2,5% Cr с различным содержанием W и Mo (вес.%).

№	Сталь	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	W
1	12X2MФБ	0,11	0,52	0,65	2,55	0,62	0,35	1,03	–
2	12X2M5ФБ	0,11	0,50	0,61	2,57	4,9	0,32	1,05	–
3	12X2MB5ФБ	0,10	0,48	0,62	2,52	0,62	0,32	0,92	4,75
4	12X2MB8ФБ	0,10	0,46	0,60	2,52	0,62	0,32	1,01	8,1
5	12X2M5B5ФБ	0,10	0,53	0,61	2,54	4,9	0,33	0,05	4,9

Основой послужила полужерритная сталь 12X2MФБ (ЭП531), которую упрочняли легированием молибденом и вольфрамом [2]. В табл. 4 приведены химсоставы исследованных сталей, в табл.5 – интегральные параметры

взаимодействующего состава (Z^Y), для легирующего комплекса без железа (Z_o^Y), для матрицы (Z_m^Y) и легирующего комплекса без С, Мn, Si (Z_{ml}^Y).

Таблица 5. – Характеристики межатомного взаимодействия в жаропрочных ферритных сталях с различным содержанием W и Mo.

№ в табл.4	$d \cdot 10^{-1}$	Z^Y	$d_o \cdot 10^{-1}$	Z_o^Y	$d_m \cdot 10^{-1}$	Z_m^Y	$d_{ml} \cdot 10^{-1}$	Z_{ml}^Y
	нм	е	нм	е	нм	е	нм	е
1	2,801	1,302	2,665	2,380	2,081	1,753	2,991	2,333
2	2,817	1,389	2,798	2,616	2,067	1,750	3,032	2,661
3	2,815	1,354	2,782	2,630	2,091	1,757	3,036	2,715
4	2,822	1,397	2,832	2,700	2,084	1,757	3,055	2,779
5	2,826	1,453	2,866	2,792	2,088	1,745	3,062	2,897

В табл.6 и 7 приведена часть результатов химического и рентгеноструктурного анализов состава электролитически выделенных осадков, а также их интегральные характеристики. После замедленного охлаждения с высоких температур (нагрев 1100°C, 1ч, охлаждение с печью, V=50°/ч) в осадке обнаруживаются карбонитрид ниобия Nb(CN) и интерметаллидная фаза типа Fe₂(W,Mo). Объем осадка тем больше, чем выше содержание Mo и W.

Таблица 6. – Количество фазы и общий анализ осадков, электролитически выделенных из жаропрочных ферритных сталей на основе 2,5% Cr (1100°C, охлаждение с печью – 50°/ч).

№ в табл.4	Кол-во фазы,%	Общий анализ осадка,%					
		Cr	V	Nb	Fe	W	Mo
1	0,94	н.о.	н.о.	0,93	0,008	–	н.о.
2	2,20	н.о.	н.о.	0,91	0,640	–	0,65
3	1,04	0,05	н.о.	0,84	0,080	0,07	н.о.
4	10,08	0,06	0,014	0,91	3,730	5,10	0,27
5	14,30	0,16	0,012	0,92	6,070	4,68	2,45

Из приведенных в табл.7 данных видно, что по составу осадок сильно отличается от основного твердого раствора. Во всех исследованных сталях, независимо от легирования, практически весь ниобий находится в осадке, точнее в Nb(CN). Количество его в сталях, легированных 5% Mo или 5% W, небольшое, не превышает 1%. В случае легирования стали одновременно W и Mo (12X2M5B5ФБ) в карбонитриде ниобия растворяются Cr, Fe, W, Mo и количество этой фазы значительно возрастает.

Таблица 7. – Интегральные характеристики осадков, электролитически выделенных из жаропрочных ферритных сталей на основе 2,5% Cr (1100°C, охлаждение с печью – 50°/ч).

№ в табл.4	Сталь	Данные рентген.анализа	Интегр.характеристики состава осадка		
			$d \cdot 10^{-1}, \text{нм}$	$\text{tg}\alpha$	Z^Y, e
1	12X2МФБ	Nb(CN)	3,275	0,0633	1,618
2	12X2М5ФБ	Nb(CN)+сл. Fe ₂ Mo	3,056	0,0713	2,422
3	12X2МВ5ФБ	Nb(CN)	3,159	0,0659	2,113
4	12X2МВ8ФБ	Nb(CN)+Fe ₂ W	2,977	0,0757	2,208
5	12X2М5В5ФБ	Nb(CN)+Fe ₂ (W,Mo)	2,962	0,0761	2,219

Анализ данных о фазовом составе сталей из табл. 4–7 после различных (всего 15) вариантов их легирования или термической обработки показал, что соотношение между количеством осадка и его составом довольно точно ($r=0,906$) описывает уравнение

$$n_K = 251,2 - 66,6d_{oc} - 19,05Z_{oc}^Y \quad (2),$$

в котором параметры d_{oc} и Z_{oc}^Y определяются составом осадка. В то же время при одном режиме термообработки между количеством дисперсной фазы (n_K) и параметром Z^Y разных фрагментов состава сталей (табл.5) наблюдается тесная связь.

При одновременном варьировании режимов термообработки и состава, соотношение между сопоставляемыми параметрами несколько меняется. Не дублируя в полном объеме исходную информацию и условия ее получения ограничимся иллюстрацией ее основной части в виде табл.8.

Перевод информации о составе анодного осадка на язык модельных терминов по подобию табл. 5, 6 и 7 позволил установить, что

$$n_K = 264,34 - 66,9d_{oc} - 24,7Z_{oc}^Y \quad (r = 0,88) \quad (3)$$

Как следует из графической интерпретации этой зависимости (рис.4), очевиден нелинейный характер соотношения (3), что целесообразно учитывать при проведении численных расчетов.

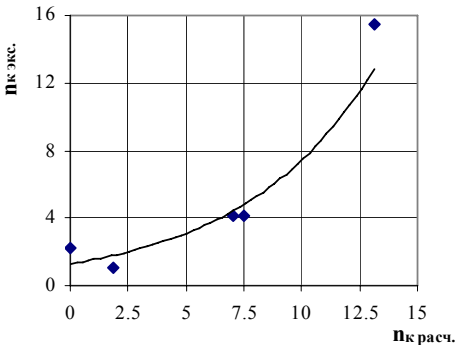


Рис. 4. Соотношение между экспериментальными и расчетными значениями n_K .

Таблица 8. Состав металлических осадков в сталях 12Х2М5ФБ и 12Х2М5В5ФБ после разных видов термической обработки.

№ п/п	Кол-во фазы, %	Соединение в осадке [2]	Общий анализ анодного осадка, %					
			Cr	V	Nb	Fe	W	Mo
1	1,07	Nb(C,N)	–	–	0,95	0,06	–	0,06
2	1,23	Nb(C,N)	–	0,02	0,96	0,15	–	0,1
3	4,11	Nb(C,N)+Fe ₂ Mo	–	–	0,93	1,66	–	1,52
4	5,44	Nb(CN)+Fe ₂ Mo	–	–	0,94	2,4	–	2,1
5	2,20	Nb(CN)+Fe ₂ Mo	–	–	0,91	0,64	–	0,65
6	1,25	Nb(C,N)	–	–	0,98	0,17	–	0,1
7	4,14	Fe ₂ (W,Mo)+Nb(CN)	0,11	0,011	0,93	1,66	0,97	0,46
8	12,85	Fe ₂ (W,Mo)+Nb(CN)	0,14	–	0,94	5,39	4,02	2,36
9	15,49	Fe ₂ (W,Mo)+Nb(CN)	0,10	–	0,97	7,02	4,8	2,6
10	14,3	Fe ₂ (W,Mo)+Nb(CN)	0,16	0,012	0,92	6,07	4,68	2,45

В работе [1] изложены результаты исследования фазового состава хромоникелевой стали X18H22B2T после разного по длительности изотермического старения при температурах от 500⁰ до 750⁰ (в общей сложности 30 вариантов). Разделение суммарного осадка на карбонитридную и интерметаллидную фракции показало, что количество карбонитридов в процессе длительного старения находится на постоянном уровне (0,51–0,59%). Следовательно, увеличение объема суммарного фазового осадка до ~2% вызвано появлением интерметаллидов. Поскольку состав стали оставался неизменным, появилась возможность для изучения влияния параметров взаимодействия в осадке как химически едином целом и его общим количеством. Оказалось, что для зависимостей $n_k=f(Z^Y)$ и $n_k=f(d)$ коэффициенты корреляции соответственно равны 0,96 и 0,97, что свидетельствует о функциональной связи между сопоставляемыми параметрами.

Отсюда следует, что тип структуры и стехиометрия выделяющихся интерметаллидных фаз являются следствиями самосогласованного перераспределения компонентов между сосуществующими фазами, обеспечивающего выполнение условия $n_k=f(Z^Y, d)$ в соответствии с рис.5. Полностью аналогичная картина наблюдается при рассмотрении результатов фазового анализа сталей типа X16H15M3B [1].

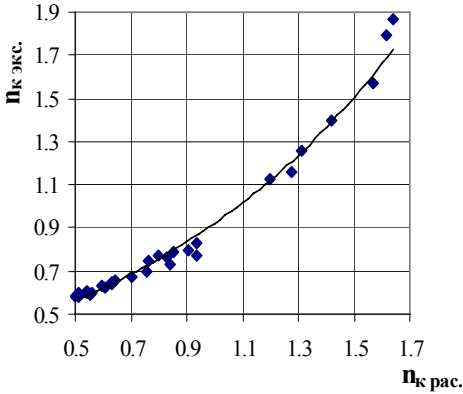


Рис.5. Соотношение между экспериментальными и расчетными величинами количества осадка

Al) или, условно, γ -фаза [3]. При анализе этих данных по сравнению с рассмотренными ранее необходимо было учесть изменяющийся состав стали, в качестве индикатора которого использовались поочередно параметры Z_{cm}^Y и d_{cm} . В результате по традиционной схеме корреляционного анализа получены модели

$$n_k = 6,25d_{oc} - 1,69Z_{oc}^Y + 5,53Z_{cm}^Y - 24,14 \quad (r \approx 0,93) \quad (4)$$

$$n_k = 6,16d_{oc} - 1,839Z_{oc}^Y - 4,28d_{cm} - 1,404 \quad (r \approx 0,92) \quad (5)$$

Графическая интерпретация первой из них представлена на рис.6.

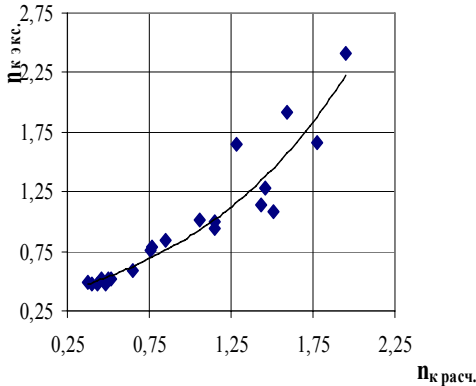


Рис. 6. Соотношение между экспериментальными и расчетными по уравнению (4) величинами.

При анализе этой зависимости необходимо учитывать, что масштаб изменения численных значений n_k свидетельствует о важной роли параметров Z^Y и d общего состава стали в

формировании уровня этой величины.

Установленные законо-мерности конкретизируют общие положения концепции ионнообменных процессов в гетерофазных растворах и смесях и создают предпосылки для аналитического обобщения

экспериментальной информации о результатах процессов, протекающих при выделении дисперсных фаз в сталях и сплавах.

1. *Паршин А.М.* Структура, прочность и пластичность нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов, применяемых в судостроении. –Л.: Судостроение, 1972. –200с.
2. *Ланская К.А.* Жаропрочные стали. –М.: Металлургия, –1969. –120с.
3. *Высокопрочные аустенитные стали / М.В. Приданцев, Н.П. Талов, Ф.Л. Левин .* –М.: Металлургия, 1969. –248 с.
4. *Влияние межатомного взаимодействия в расплавах на растворимость карбонитридов в сталях. / Э.В. Приходько, В.Ф. Мороз // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Вып. 5, –2002. –С.207–213.*
5. *Влияние процессов межатомного взаимодействия в многокомпонентных сплавах на формирование их свойств./ Э.В.Приходько, Л.А. Головки // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Вып. 5, –2002. –С.214–223.*
6. *Физико–химическое моделирование процессов межатомного взаимодействия в металлургических расплавах. / Э.В.Приходько, Д.Н.Тогобицкая // Вестник ПГТУ, вып.7. –1999. –С.72–83.*
7. *Губенко С.И.* Трансформация неметаллических включений в стали. –М.: Металлургия, –1991. –244 с.
8. *Приходько Э.В.* Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. –К.: Наукова думка, –1995. –292 с.
9. *Браун М.П.* Экономнолегированные стали для машиностроения. –К.: Наукова думка, –1977. –208 с.
10. *Браун М.П.* Микролегирование стали. –К.: Наукова думка, –1982. –302с.
11. *Легирование машиностроительной стали / Б.Б. Винокур, Б.Н.Бейнисович, А.Л. Геллер .* –М.: Металлургия, –1977. –200 с.
12. *Винокур Б.Б.* Карбидные превращения в конструкционных сталях. –К.: Наукова думка, –1988. –240 с.

Статья рекомендована к печати д.т.н. И.Г.Узлов