

ОСНОВЫ ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ

Профессор, д.т.н. Коджаспиров Г.Е.

Литература

- 1. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали, М., МИСИС, 1999. 408 с.*
- 2. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Пирайнен В.Ю. Специальные материалы в машиностроении., СПб., Химиздат, 2004, 640 с.*

Легирование (нем. *legieren* — «сплавлять», от лат. *ligare* — «связывать») — добавление в состав материалов примесей для изменения (улучшения) физических и химических свойств основного материала. Легирование является обобщающим понятием ряда технологических процедур. В разных отраслях применяются разные технологии легирования.

В металлургии легирование производится введением в расплав или шихту дополнительных элементов (например, в сталь — хрома, никеля, молибдена, вольфрама, ванадия, ниобия, титана), улучшающих механические, физические и химические свойства сплава. Легирование проводится на различных этапах получения металлического материала с целями повышения качества металлургической продукции.

Легирование в металлургии

Легирование стало целенаправленно применяться относительно недавно. Отчасти это было связано с технологическими трудностями. Легирующие добавки просто выгорали при использовании традиционной технологии получения стали. Поэтому для получения дамасской (булатной) стали использовали достаточно сложную по тем временам технологию.

Примечательно то, что первыми сталями, с которыми познакомился человек были природнолегированные стали. Еще до начала железного века применялось метеоритное железо, содержащее до 8,5 % никеля. Высоко ценилось и природнолегированные стали, изготовленные из руд, изначально богатых легирующими элементами. Повышенная твердость и вязкость самурайских мечей с возможностью обеспечить остроту кромки возможно объясняются наличием в стали молибдена.

Современные взгляды о влиянии на свойства стали различных химических элементов начали складываться с развитием химии во второй четверти XIX века.

По-видимому, первым удачным использованием целенаправленного легирования можно считать изобретение в 1858 г. Мюшкетом стали, содержащей 1,85 % углерода, 9 % вольфрама и 2,5 % марганца. Сталь предназначалась для изготовления резцов металлообрабатывающих станков и явилась прообразом современной линейки быстрорежущих сталей. Промышленное производство этих сталей началось в 1871г.

Принято считать, что первой легированной сталью массового производства стала Сталь Гадфильда, открытая английским металлургом Робертом Эбботом Гадфильдом в 1882 г. Сталь содержит 1,0 — 1,5 % углерода и 12 — 14 % марганца, обладает хорошими литейными свойствами и износостойкостью. Без особых изменений химического состава эта сталь сохранилась до настоящего времени.

Для улучшения физических, химических, прочностных и технологических свойств стали легируют, вводя в их состав различные легирующие элементы (хром, марганец, никель и др.). Легированные стали могут содержать один или несколько легирующих элементов, которые придают им специальные свойства. Легирующие элементы вводят в сталь для повышения ее конструкционной прочности.

Марганец и кремний являются постоянными спутниками практически в любой стали, их вводят при ее производстве. Кремний, наряду с марганцем и алюминием является основным раскислителем стали. Марганец также используется для "связывания" находящейся в стали серы и устранения явления красноломкости (охрупчивание сталей при высоких температурах, вызываемое оплавлением примесей по границам кристаллов примесью серы). Содержание элементов обычно находится в пределах 0,30 - 0,70% Mn, 0,17-0,37% Si и порядка 0,03% Al. В этих пределах они называются **технологическими примесями** и не являются легирующими элементами. Специальное введение марганца, кремния и алюминия выше указанных диапазонов для придания стали определенных потребительских свойств уже будет являться легированием. Кремний не является карбидообразующим элементом, и его количество в стали ограничивают до 2%. Он значительно повышает предел текучести и прочность стали и при содержании более 1% снижает вязкость, пластичность и повышает порог хладноломкости. Кремний структурно не обнаруживается, так как полностью растворим в феррите, кроме той части кремния, которая в виде окиси кремния не успела всплыть в шлак и осталась в металле в виде силикатных включений.

Маркировка легированных сталей

Марка легированной качественной стали в России состоит из сочетания букв и цифр, обозначающих ее химический состав. Легирующие элементы имеют следующие обозначения: хром (Х), никель (Н), марганец (Г), кремний (С), молибден (М), вольфрам (В), титан (Т), тантал (Та), алюминий (Ю), ванадий (Ф), медь (Д), бор (Р), кобальт (К), ниобий (Б), цирконий (Ц), селен (Е), редкоземельные металлы (Ч). Цифра, стоящая после буквы, указывает на содержание легирующего элемента в процентах. Если цифра не указана, то легирующего элемента содержится 0,8-1,5 %, за исключением молибдена и ванадия (содержание которых в сталях обычно до 0.2-0.3%). В конструкционных качественных легированных сталях две первые цифры показывают содержание углерода в сотых долях процента.

Пример: 03Х16Н15М3Б - высоколегированная качественная сталь, которая содержит 0.03% С, 16% Cr, 15% Ni, до 3% Mo, до 1.0% Nb

Буква «А» в конце марки указывает, что сталь относится к категории высококачественной (ЗОХГСА), если та же буква в середине марки — то сталь легирована азотом (16Г2АФ), а в начале марки буква «А» указывает на то, что сталь автоматная повышенной обрабатываемости (А35Г2). Индекс «АС» в начале марки указывает, что сталь автоматная со свинцом (АС35Г2).

Особовысококачественная сталь обозначается, добавлением через дефис в конце марки буквы «Ш» (ЗОХГС-Ш или ЗОХГСА-Ш).

Сталь, не содержащая в конце марки букв «А» или «Ш», относится к категории качественных (ЗОХГС).

Маркировка марок жаропрочных и жаростойких сплавов на железоникелевой и никелевой основах состоит только из буквенных обозначений элементов, за исключением никеля, после которого указывается цифра, обозначающего среднее содержание в процентах.

Например, сплав состава: 0,12 % С; 14,0—16,0 % Cr; 34,0—38,0 % Ni; 1,1—1,5 % Ti; 2,8—3,5 % W; остальное Fe обозначается ХН35ВТ (ЭИ612), а сплав: <0,07 % С; 19,0-22,0 % Cr; 2,4-2,8 % Ti; 0,6-1,0 % Al; <4,0 % Fe; остальное —Ni обозначается ХН77ТЮР (ЭИ437).

Отдельные группы сталей обозначаются несколько иначе:

Шарикоподшипниковые стали маркируют буквами (ШХ), после которых указывают содержания хрома в десятых долях процента;

Быстрорежущие стали (сложнолегированные) обозначаются буквой (Р), следующая цифра обозначает содержание вольфрама в процентах;

Автоматные стали обозначают буквой (А) и цифрой обозначают содержание углерода в сотых долях процента.

Маркировка сталей.

Углеродистые стали обыкновенного качества содержат повышенное количество серы и фосфора. Маркируются Ст.2кп., БСт.3кп, ВСт.3пс, ВСт.4сп. Ст – индекс данной группы стали. Цифры от 0 до 6 – это условный номер марки стали. С увеличением номера марки возрастает прочность и снижается пластичность стали. По гарантиям при поставке существует три группы сталей: А, Б и В. Для сталей группы А при поставке гарантируются механические свойства, в обозначении индекс группы А не указывается. Для сталей группы Б гарантируется химический состав. Для сталей группы В при поставке гарантируются и механические свойства, и химический состав. Индексы кп, пс, сп указывают степень раскисленности стали: кп – кипящая, пс – полуспокойная, сп – спокойная.

Наличие широкого сортамента выпускаемых сталей и сплавов, изготавливаемых в различных странах, обусловило необходимость их идентификации, однако до настоящего времени не существует единой системы маркировки сталей и сплавов, что создает определенные трудности для металлоторговли.

Так в России и в странах СНГ (Украина, Казахстан, Белоруссия и др.) принята разработанная ранее в СССР буквенно-цифровая система обозначения марок сталей и сплавов, где согласно ГОСТу, буквами условно обозначаются названия элементов и способов выплавки стали, а цифрами — содержание элементов.

Европейская система обозначений стали, регламентирована стандартом EN 100 27. Первая часть этого стандарта определяет порядок наименования сталей, а вторая часть регламентирует присвоение сталям порядковых номеров.

В Японии наименование марок стали, как правило, состоит из нескольких букв и цифр. Буквенное обозначение определяют группу, к которой относится данная сталь, а цифры — ее порядковый номер в группе и свойство.

В США существует несколько систем обозначения металлов и их сплавов. Это объясняется наличием нескольких организаций по стандартизации, к ним относятся AMS, ASME, ASTM, AWS, SAE, ACJ, ANSI, AJS. Вполне понятно, что такая маркировка требует дополнительного разъяснения и знания при торговле металлом, оформлении заказов и т. п.

До настоящего времени международные организации по стандартизации не выработали единую систему маркировки сталей. В связи с этим существуют разночтения, приводящие к ошибкам в заказах и как следствие нарушения качества изделий.

Международные аналоги коррозионно-стойких и жаропрочных сталей

Европа (EN)	Германия (DIN)	США (AISI)	Япония (JIS)	СНГ (GOST)
1.4000	X6Cr13	410S	SUS 410 S	08X13
1.4006	X12CrN13	410	SUS 410	12X13
1.4021	X20Cr13	(420)	SUS 420 J1	20X13
1.4028	X30Cr13	(420)	SUS 420 J2	30X13
1.4031	X39Cr13		SUS 420 J2	40X13
1.4034	X46Cr13	(420)		40X13
1.4016	X6Cr17	430	SUS 430	12X17
1.4510	X3CrTi17	439	SUS 430 LX	08X17T
1.4301	X5CrNi18-10	304	SUS 304	08X18H10
1.4303	X4CrNi18-12	(305)	SUS 305	12X18H12
1.4306	X2CrNi19-11	304 L	SUS 304 L	03X18H11
1.4541	X6CrNiTi18-10	321	SUS 321	08X18H10T
1.4571	X6CrNiMoTi17-12-2	316 Ti	SUS 316 Ti	10X17H13M2T

Системы маркировки сталей в США. AISI, UNS, ASTM.

В США используется несколько систем обозначения металлов и сплавов, связанных с существующими организациями по стандартизации. Наиболее известными организациями являются:

- [AISI - Американский Институт Чугуна и Стали](#)
- [ACI - Американский институт Литья](#)
- [ANSI - Американский Национальный Институт Стандартизации](#)
- [AMS - Спецификация Аэрокосмических Материалов](#)
- [ASME - Американское Общество Инженеров - Механиков](#)
- [ASTM - Американское Общество Испытания Материалов](#)
- [AWS - Американское Общество Сварщиков](#)
- [SAE - Общество Инженеров - Автомобилистов.](#)

Системы обозначений, используемые той или иной организацией, вытекают из их исторического развития, а также развития связанных с ними отраслей промышленности.

Классификация сталей

Качественные углеродистые стали

Качественные стали поставляют с гарантированными механическими свойствами и химическим составом (группа В). Степень раскисленности, в основном, спокойная.

Конструкционные качественные углеродистые стали. Маркируются двухзначным числом, указывающим среднее содержание углерода в сотых долях процента. Указывается степень раскисленности, если она отличается от спокойной.

Пример: сталь 08 кп, сталь 10 пс, сталь 45. Содержание углерода, соответственно, 0,08 %, 0,10 %, 0.45 %.

Инструментальные качественные углеродистые стали маркируются буквой У (углеродистая инструментальная сталь) и числом, указывающим содержание углерода в десятых долях процента.

Пример: сталь У8, сталь У13. Содержание углерода, соответственно, 0,8 % и 1,3 %

Инструментальные высококачественные углеродистые стали.

Маркируются аналогично качественным инструментальным углеродистым сталям, только в конце марки ставят букву А, для обозначения высокого качества стали.

Пример: сталь У10А.

Главными качественными признаками стали являются более жесткие требования по химическому составу и прежде всего по содержанию вредных примесей, таких как фосфора и серы. Ниже приведено предельное содержание фосфора и серы, % (не более), в сталях разной категории качества:

	Р	С
Обыкновенного качества	0,040	0,050
Качественная	0,035	0,035
Высококачественная	0,025	0,025 ,
Особовысококачественная	0,025	0,015

Легированные инструментальные стали

В начале марки указывается однозначное число, показывающее содержание углерода в десятых долях процента. При содержании углерода более 1 %, число не указывается. Далее перечисляются легирующие элементы, с указанием их содержания. Некоторые стали имеют нестандартные обозначения.

[Инструментальные легированные стали. Маркировка инструментальных легированных сталей.](#)

Пример: сталь 9ХС, сталь ХВГ.

Быстрорежущие инструментальные стали

Р – индекс данной группы сталей (от rapid – скорость). Содержание углерода более 1%. Число показывает содержание основного легирующего элемента – вольфрама. Если стали содержат легирующие элементы, то их содержание указывается после обозначения соответствующего элемента.

Пример: сталь Р18. В указанной стали содержание вольфрама – 18 %.

Шарикоподшипниковые стали

Ш – индекс данной группы сталей. Х – указывает на наличие в стали хрома. Последующее число показывает содержание хрома в десятых долях процента, в указанных сталях, соответственно, 0,6 % и 1,5 %. Также указываются входящие в состав стали легирующие элементы. Содержание углерода более 1 %.

Шарикоподшипниковые стали. Шарикоподшипниковые марки стали.

Пример: сталь ШХ6, сталь ШХ15ГС.

Автоматные стали обозначают буквой (А) и цифрой обозначают содержание углерода в сотых долях процента.

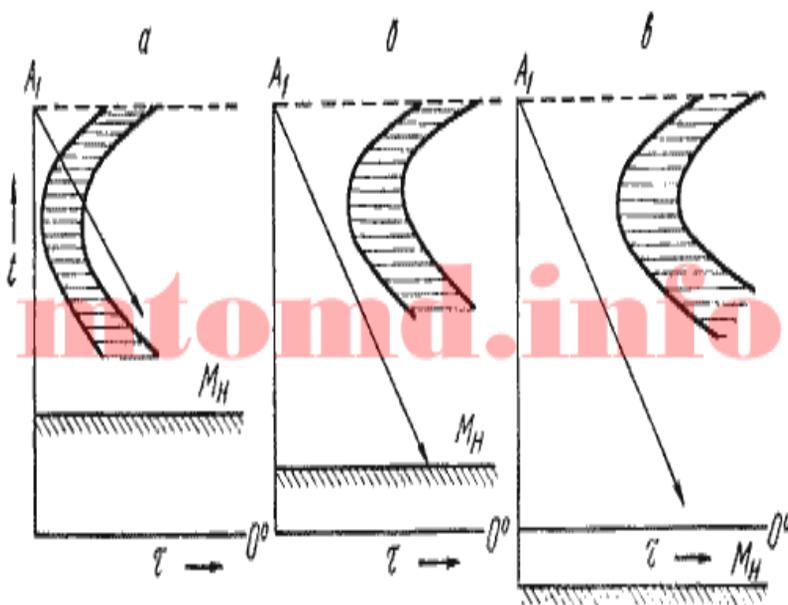
Классификация легированных сталей

1. По структуре после охлаждения на воздухе выделяются три основных класса сталей:

- перлитный;
- мартенситный;
- аустенитный.

Стали перлитного класса характеризуются малым содержанием легирующих элементов; мартенситного – более значительным содержанием; аустенитного – высоким содержанием легирующих элементов.

Диаграммы изотермического распада аустенита



а – для сталей перлитного класса; *б* – для сталей мартенситного класса; *в* – для сталей аустенитного класса

По мере увеличения содержания легирующих элементов устойчивость аустенита в перлитной области возрастает, а температурная область мартенситного превращения снижается.

Для сталей перлитного класса кривая скорости охлаждения на воздухе пересекает область перлитного распада (рисунок, позиция *а*), поэтому образуются структуры перлита, сорбита или троостита. Для сталей мартенситного класса область перлитного распада сдвинута вправо (рисунок, позиция *б*). Охлаждение на воздухе не приводит к превращению в перлитной области. Аустенит переохлаждается до температуры мартенситного превращения и происходит образование мартенсита.

Влияние углерода на сталь. Влияние углерода на свойства стали.

Для сталей аустенитного класса увеличение содержания углерода и легирующих элементов сдвигает вправо область перлитного распада, а также снижает мартенситную точку, переводя ее в область отрицательных температур (рисунок, позиция в). Сталь охлаждается на воздухе до комнатной температуры, сохраняя аустенитное состояние.

2. По степени легирования (по содержанию легирующих элементов):

низколегированные – 2,5...5 %;

среднелегированные – от 5 до 10 %;

высоколегированные – более 10%.

Сплавы на основе железа содержат железа менее 45 % но его количество больше, чем любого другого легирующего элемента.

3. По числу легирующих элементов:

- трехкомпонентные (железо, углерод, легирующий элемент);

- четырехкомпонентные (железо, углерод, два легирующих элемента) и так далее.

4. По составу: никелевые, хромистые, хромоникелевые, хромоникельмолибденовые и так далее (признак – наличие тех или иных легирующих элементов).

5. По назначению:

конструкционные; инструментальные (режущие, мерительные, штамповые); стали и сплавы с особыми свойствами (резко выраженные свойства – нержавеющие, жаропрочные и термоустойчивые, износоустойчивые, с особыми свойствами (магнитными и др.)

Пружинные стали. Рессорно-пружинные стали. Пружинная сталь свойства. Релаксация напряжений.

Пружины, рессоры и другие упругие элементы являются важнейшими детальями различных машин и механизмов. В работе они испытывают многократные переменные нагрузки. Под действием нагрузки пружины и рессоры упруго деформируются, а после прекращения действия нагрузки восстанавливают свою первоначальную форму и размеры. Особенностью работы является то, что при значительных статических и ударных нагрузках они должны испытывать только упругую деформацию, остаточная деформация не допускается. Основные требования к пружинным сталям – обеспечение высоких значений пределов упругости, текучести, выносливости, а также необходимой пластичности и сопротивления хрупкому разрушению, стойкости к релаксации напряжений.

Пружины работают в области упругих деформаций, когда между действующим напряжением и деформацией наблюдается пропорциональность. При длительной работе пропорциональность нарушается из-за перехода части энергии упругой деформации в энергию пластической деформации. Напряжения при этом снижаются.

Самопроизвольное снижение напряжений при постоянной суммарной деформации называется **релаксацией напряжений**. Релаксация приводит к снижению упругости и надежности работы пружин.

Пружины изготавливают из углеродистых (65, 70) и легированных (60С2, 50ХГС, 60С2ХФА, 55ХГР) конструкционных сталей.

Для упрочнения пружинных углеродистых сталей применяют холодную пластическую деформацию посредством дробеструйной и гидроабразивной обработок, в процессе которых в поверхностном слое деталей наводятся остаточные напряжения сжатия.

Повышенные значения предела упругости получают после закалки со средним отпуском при температуре 400...480°C.

Для сталей, используемых для пружин, необходимо обеспечить сквозную прокаливаемость, чтобы получить структуру троостита по всему сечению.

Упругие и прочностные свойства пружинных сталей достигаются при изотермической закалке.

Пружинные стали легируют элементами, которые повышают предел упругости – кремнием, марганцем, хромом, вольфрамом, ванадием, бором.

В целях повышения усталостной прочности не допускается обезуглероживание при нагреве под закалку и требуется высокое качество поверхности.

Пружины и другие элементы специального назначения изготавливают из высокохромистых мартенситных (30X13), мартенситно-старееющих (03X12H10Д2Т), аустенитных нержавеющей (12X18H10Т), аустенитно-мартенситных (09X15H8Ю), быстрорежущих (P18) и других сталей и сплавов.

Улучшаемые стали

Стали, подверженные термическому улучшению, широко применяют для изготовления различных деталей, работающих в сложных напряженных условиях (при действии разнообразных нагрузок, в том числе переменных и динамических). Стали приобретают структуру сорбита, хорошо воспринимающую ударные нагрузки. Важное значение имеет сопротивление хрупкому разрушению.

Улучшению подвергаются среднеуглеродистые стали с содержанием углерода 0,30...0,50 %.

Улучшаемые легированные стали применяют для более крупных и более нагруженных ответственных деталей. Стали обладают лучшим чем углеродистые комплексом механических свойств: выше прочность при сохранении достаточной вязкости и пластичности, ниже порог хладоломкости.

Хромистые стали 30Х, 40Х, 50Х используются для изготовления небольших средненагруженных деталей. Эти стали склонны к отпускной хрупкости, поэтому после высокого отпуска охлаждение должно быть быстрым. Повышение прокаливаемости достигается микролегированием бором (35ХР). Введение в сталь ванадия значительно увеличивает вязкость (40ХФА).

СИСТЕМАТИКА ЭЛЕМЕНТОВ И СТАЛЕЙ

Основные определения и понятия

Специальные стали — это сплавы на основе железа, отличающиеся от обычных сталей особыми свойствами, обусловленными либо их химическим составом, либо особым способом производства, либо способом их обработки (Э. Гудремон).

В большинстве случаев специальные стали содержат легирующие элементы.

Легирующими элементами называют химические элементы, специально введенные в сталь для получения требуемого строения, структуры, физико-химических и механических свойств.

Основными легирующими элементами в сталях являются Mn, Si, Cr, Ni, Mo, W, Co, Cu, Ti, V, Zr, Nb, Al, B. В некоторых сталях легирующими элементами могут быть также P, S, N, Se, Te, Pb, Ce, La и др. Перечисленные элементы, а также H, O, Sn, Sb, As, Bi могут быть также примесями в стали. Содержание легирующих элементов в стали может колебаться от тысячных долей процента до десятков процентов.

Примесями называют химические элементы, перешедшие в состав стали в процессе ее производства как технологические добавки или как составляющие шихтовых материалов. Содержание примесей в стали обычно ограничивается следующими пределами: $Mn \leq 0,8$ %, $Si \leq 0,4$ %, $Cr \leq 0,3$ %, $Ni \leq 0,3$ %, $Cu \leq 0,3$ %, $Mo \leq 0,10$ %, $W \leq 0,2$ %, $P \leq 0,025—0,040$ %, $S \leq 0,015—0,050$ %.

Как видно, примесями и легирующими добавками могут быть одни и те же химические элементы. Отнесение их к тому или иному признаку зависит от количества и роли » стали.

Легируемые стали — это сплавы на основе железа, в химический состав которых специально введены легирующие элементы, обеспечивающие при определенных способах производства и обработки требуемую структуру и свойства.

В легируемых сталях содержание отдельных элементов больше, чем содержание этих же-элементов в виде примесей. Некоторые легирующие элементы (V, Nb, Ti, Zr, В) могут оказывать существенное влияние на структуру и свойства стали при содержании их в сотых долях процента (В - в тысячных долях процента). Такие стали иногда называют микролегируемыми.

Из приведенных определений видно, что понятие специальные стали более широкое, чем понятие легированные стали, так как к специальным сталям, кроме легированных, могут относиться и углеродистые стали, если им приданы специальные свойства посредством определенных способов производства и обработки. Так, к специальным сталям относятся следующие углеродистые стали определенного назначения и качества: качественные конструкционные, инструментальные, термически упрочненные, для холодной штамповки и др.

2. Классификация легирующих элементов

Согласно общепринятой классификации железо и сплавы на его основе относятся к черным металлам, а все остальные металлы и сплавы на их основе — к цветным. Легирующие элементы-металлы можно условно разделить на следующие группы:

Металлы железной группы. К ним относятся металлы: кобальт, никель, а также близкий к ним по свойствам марганец.

Тугоплавкие металлы. К ним относятся металлы, имеющие температуру плавления выше, чем у железа, т. е. выше 1539°C. Из тугоплавких металлов, наиболее часто используемых в качестве легирующих элементов в стали, можно отметить вольфрам, молибден, ниобий, а также ванадий и хром.

Легкие металлы. Из этой группы легирующих элементов наиболее часто применяют титан и алюминий.

Редкоземельные металлы (РЗМ). К этой группе относятся лантан, церий, неодим, а также близкие к ним по свойствам **иттрий** и скандий. Редкоземельные металлы часто используют в виде так называемого мишметалла, содержащего 40—45 % церия и 45—50 % всех других редкоземельных металлов.

В сплавах железо — углерод классификацию легирующих элементов можно проводить по степени сродства легирующих элементов к углероду по сравнению со сродством к нему железа. По этому признаку различают карбидообразующие и некарбидообразующие легирующие элементы.

Карбидообразующие легирующие элементы (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn), а также железо могут образовывать в стали карбиды. Некарбидообразующие элементы (Cu, Ni, Co, Si, Al) карбидов в стали не образуют. Склонность к карбидообразованию у легирующих элементов тем сильнее, чем менее достроена d-оболочка у металлического атома (см. гл. V).

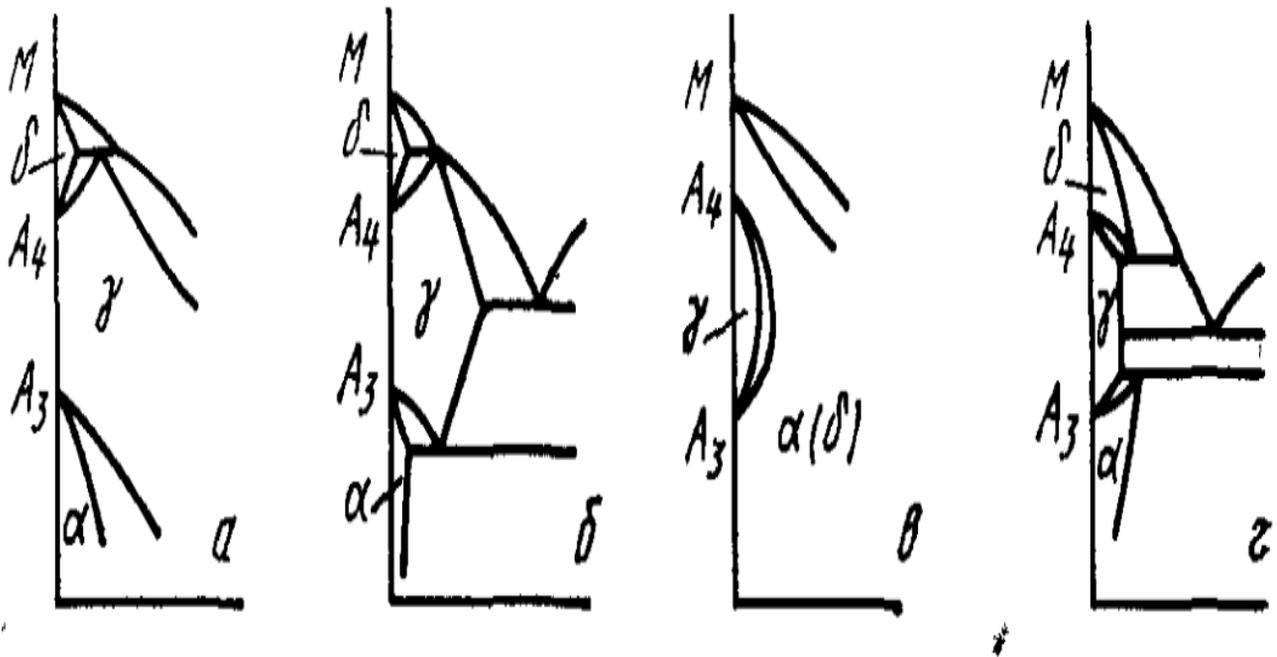


Рис. 1. Влияние легирующих элементов на вид γ - области диаграммы железо — легирующий элемент по Ф. Веферу а — открытая; б — расширенная; в — закрытая; г — суженная

Легирующие элементы изменяют температуру полиморфных превращений в железе, т. е. точки A_3 и A_4 , тем самым влияя на вид диаграмм железо — элемент.

По влиянию легирующих элементов на диаграмму состояния их можно разделить на две группы, каждая из которых в свою очередь делится на две подгруппы. На рис.1 приведена схема по Ф. Веферу, иллюстрирующая классификацию легирующих элементов по их влиянию на полиморфизм железа.

К первой группе относятся легирующие элементы, расширяющие γ -область (рис.1,а, б). Расширение γ -области будет происходить в том случае, если легирующий элемент повышает точку A_4 и понижает точку A_3 . При этом возможно существование γ -фазы во всем интервале концентраций (открытая γ -область) и ограничение области существования γ -фазы вследствие появления новых фаз и образования гетерогенных областей (расширенная γ -область).

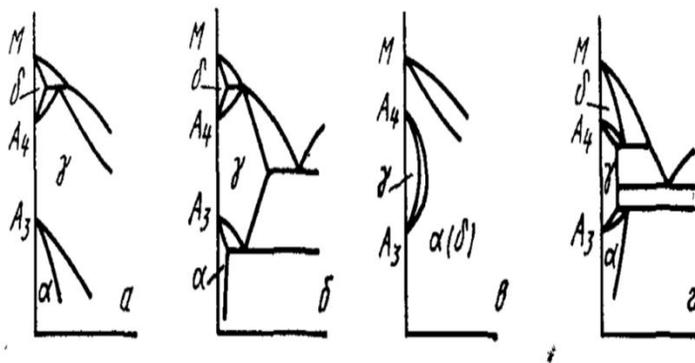


Рис. 1. Влияние легирующих элементов на вид γ -области диаграммы железо — легирующий элемент по Ф. Веферу а — открытая; б — расширенная; в — закрытая; г — суженная

Таким образом, легирующие элементы первой группы можно еще разделить на элементы, образующие с железом сплавы со структурой неограниченного гомогенного твердого раствора (рис. 1,а), к ним относятся никель, марганец, кобальт, палладий, платина, и на элементы, образующие сплавы, в которых гомогенная область ограничивается гетерогенной вследствие образования новых фаз (рис. 1,б). К таким элементам относятся углерод, азот, медь, цинк.

Ко второй группе относятся элементы, сужающие γ -область (рис. 1,в,г). Сужение γ -области будет происходить в том случае, если легирующий элемент понижает точку A_4 и повышает точку A_3 . При определенной концентрации легирующего элемента может происходить полное замыкание γ -области. В этой группе различают также двойные системы с замкнутой γ -областью и гомогенной α -областью (закрытая γ -область, рис. 1,в) и системы, в которых γ -область ограничена областью гетерогенных структур (суженная γ -область, рис. 1,г).

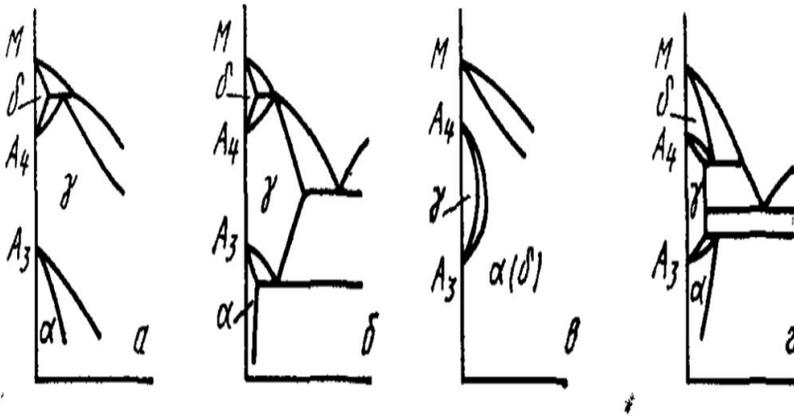


Рис. 1. Влияние легирующих элементов на вид γ -области диаграммы железо — легирующий элемент по Ф. Веферу а — открытая; б — расширенная; в — закрытая; г — суженная

Таким образом, легирующие элементы второй группы разделяют на элементы, образующие с железом сплавы с полностью замкнутой γ -областью и образованием гомогенной α -области (бериллий, алюминий, кремний, ванадий, хром, молибден, вольфрам, титан, мышьяк, олово, сурьма), и элементы, образующие с железом сплав с суженной γ -областью, ограниченной гетерогенной областью (рений).

Отметим, что приведенная схема не охватывает всего многообразия возможных вариантов влияния легирующих элементов на критические точки железа и, следовательно, на вид диаграммы железо — легирующий элемент. Так, хром, молибден, алюминий, ванадий, относящиеся к элементам, замыкающим γ -область, вначале понижают критические точки A_4 и A_3 и только начиная с определенной концентрации начинают повышать точку A_3 . Кобальт, способствующий получению открытой γ -области, вначале повышает критическую точку A_3 .

Столь различное влияние легирующих элементов на полиморфизм железа и на вид диаграмм железо — легирующий элемент обусловлено влиянием различных факторов: изоморфностью легирующего элемента одной из модификаций железа (γ или α), различием атомных радиусов железа и легирующего элемента, характером и энергией межатомного взаимодействия, электронным строением атомов железа и легирующего элемента.

При легировании железа несколькими элементами одновременно их влияние на получение γ - и α -фаз не суммируется. Более того, в ряде случаев их влияние может быть даже противоположно действию этого элемента в двойном сплаве. Например, хром в тройном твердом растворе Fe—Cr—Ni способствует получению γ -, а не α -фазы, как в двойных сплавах Fe—Cr.

Легирующие элементы по-разному влияют на расширение или сужение γ -области на диаграмме железо — легирующий элемент. Если для углерода и азота, образующих с железом твердый раствор внедрения, расширение области γ -фазы связано с наличием больших позиций внедрения (октаэдрических пор) в гранецентрированной кубической решетке (г. ц. к.), то для легирующих элементов, дающих с железом твердый раствор замещения, одной из причин расширения или сужения γ -области может быть изменение скрытой теплоты превращения при перестройке г. ц. к. решетки в о. ц. к..

Примеры реальных диаграмм железо-легирующий элемент приведены на рис. 3.

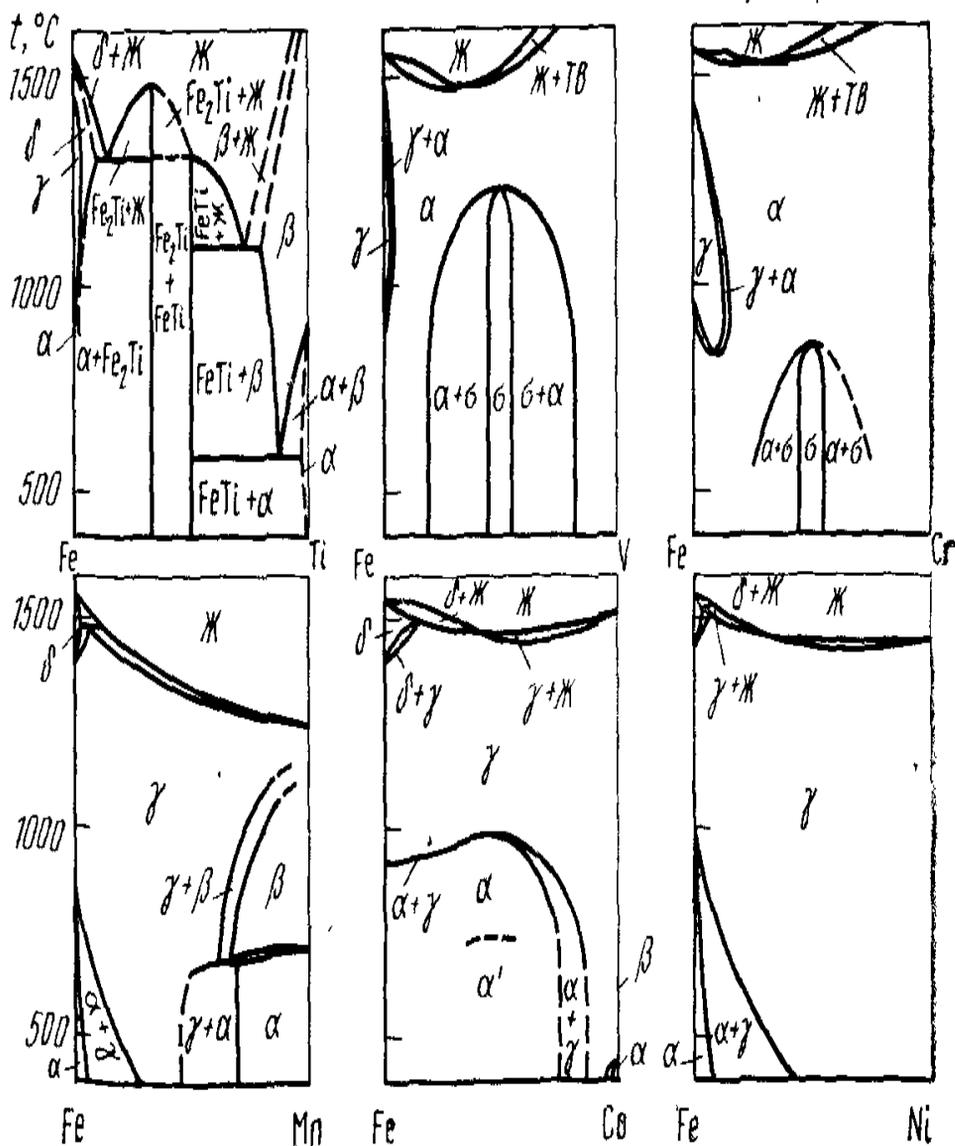


Рис. 3. Вид диаграммы состояния железо-легирующий элемент для Ti, V, Cr, Co и Ni.

3. Влияние легирующих элементов на критические точки стали

Легирующие элементы значительно влияют на критические точки в сталях.

В частности, они могут интенсивно смещать точку A_{c1} в стали. Подобное влияние легирующих элементов связано с двумя факторами.

Как известно, критическая температура A_{c1} в углеродистой стали отвечает превращению эвтектоидной смеси перлита $\alpha + Fe_3C$ в аустенит путем фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$, диссоциации карбида и растворения углерода в γ -железе. С одной стороны, легирующие элементы изменяют температуру $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения для феррита, входящего в состав эвтектоида (перлита), и, с другой стороны, влияют на температуру диссоциации эвтектоидных карбидов и последующего растворения углерода и легирующих элементов в γ -железе.

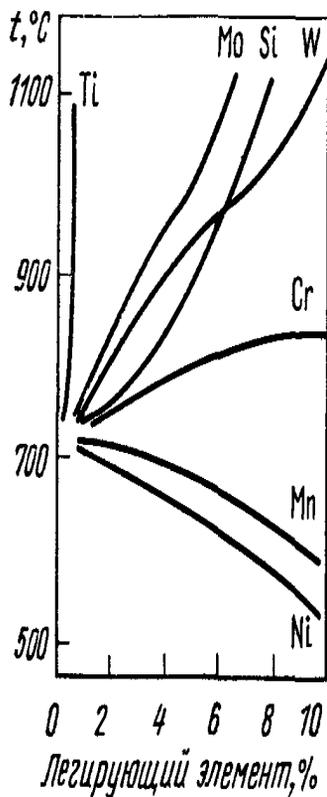


Рис. 4. Влияние легирования на положение точки A_{c1} в стали.

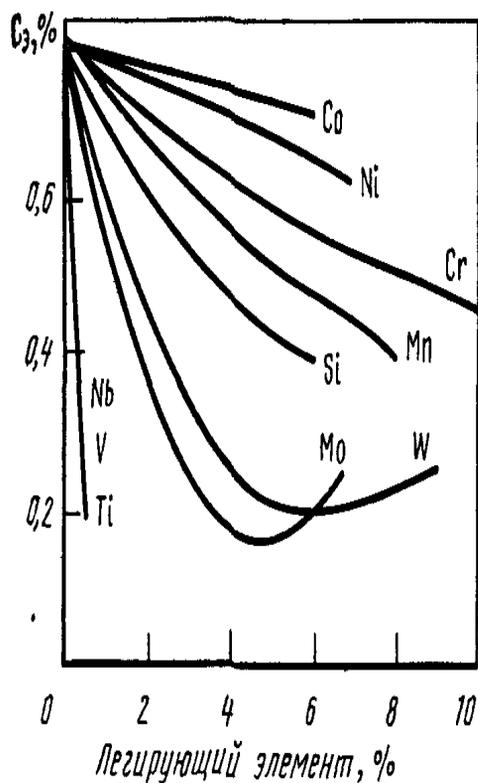


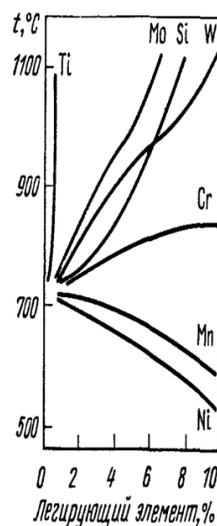
Рис. 5. Влияние легирования на содержание углерода в эвтектоиде (C_z).

Как правило, карбидообразующие элементы повышают температуру диссоциации карбидов, и если при этом они также повышают температуру α - γ -превращения, то влияние их на точку A_{c1} особенно сильно (рис. 4).

Некарбидообразующие элементы, растворяясь в цементите, несколько понижают температуру диссоциации карбида. При этом никель и марганец понижают температуру α - γ -перехода и, следовательно, снижают точку A_{c1} . Своеобразно влияние хрома на точку A_{c1} . Хром до 12—13,% сравнительно слабо повышает точку A_{c1} а при содержании его более 14% наблюдается резкое повышение температуры A_{c1} . Подобное влияние объясняется тем, что при содержании до 12—13 % хром понижает температуру α - γ - перехода, и наблюдаемое при этих содержаниях хрома повышение точки A_{c1} обусловлено более сильным влиянием повышенных температур диссоциации эвтектоидных карбидов.

Закономерности влияния элементов на критические точки в основном сохраняются и в сталях, содержащих одновременно несколько легирующих элементов.

Рис. 4. Влияние легирования на положение точки A_{c1} в сталях



Легирующие элементы значительно влияют и на положение эвтектоидной точки S и предельную концентрацию углерода в аустените (точку E). Некарбидообразующие элементы (никель, кобальт, кремний), растворяясь в феррите и замещая часть атомов железа в его решетке, тем самым уменьшают содержание железа в эвтектоиде и смещают точку S в сторону меньших содержаний углерода (рис. 5). Аналогично влияют и карбидообразующие элементы, которые в большом количестве растворяются в феррите, карбиды которых участвуют в образовании эвтектоида (например, Mn и Cr). Такие элементы, как Mo и W , сначала уменьшают, а затем увеличивают содержание углерода в эвтектоиде.

Имеются сведения, что сильные карбидообразующие элементы Ti , Nb и V , незначительно растворяющиеся в феррите и образующие стойкие карбиды, которые не участвуют в образовании эвтектоида, уменьшают количество эвтектоида в стали и увеличивают содержание углерода в эвтектоиде, т. е. смещают точку S в сторону больших концентраций углерода. В то же время, если Ti , Nb и V растворены в аустените, то они снижают содержание углерода в эвтектоиде (рис. 5).

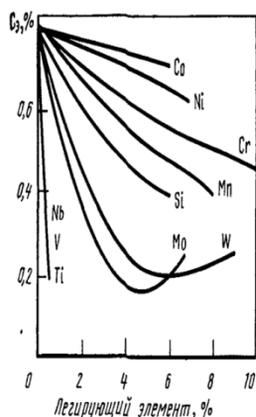


Рис. 5. Влияние легирования на содержание углерода в эвтектоиде (C_s).

Большинство легирующих элементов понижает предел растворимости углерода в γ -железе и, следовательно, смещает точку E на диаграмме Fe—Fe₃C в сторону меньших концентраций углерода.

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ КАЧЕСТВО СТАЛЕЙ

1. Неметаллические включения

К неметаллическим включениям относятся химические соединения, образовавшиеся в стали в процессе ее производства - выплавки и разливки. Неметаллические включения являются важнейшим фактором, характеризующим «металлургическое» качество стали. Они существенно влияют на качество и свойства стальных изделий, их эксплуатационные характеристики в зависимости от природы, количества, формы, размера и характера распределения.

Согласно классификации, предложенной А. А. Байковым, все неметаллические включения по природе их происхождения можно разделить на два вида:

1. Эндогенные неметаллические включения— соединения, образовавшиеся в стали в результате химических реакций, протекающих в процессе ее выплавки, раскисления и разливки, и вследствие изменения растворимости примесей в процессе кристаллизации слитка.

2. Экзогенные неметаллические включения — частицы различных соединений, попавшие в жидкую сталь или в слиток извне, т. е. из шихтовых материалов, огнеупорной футеровки сталеплавильных агрегатов и устройств и т. п. Указанные неметаллические включения могут взаимодействовать между собой, образуя комплексные соединения.

Количество включений и особенно их размер в различных сталях и отдельных плавках могут сильно колебаться: объемная доля их обычно находится в пределах 0,01—0,1 %, а размер от 10^{-5} до 10 мм и более. Однако основная масса неметаллических включений в стали имеет размер более 10^{-3} мм. Экзогенные включения почти всегда значительно крупнее эндогенных и их размер практически неограничен.

Размеры неметаллических включений и их количество в стали должны соответствовать ГОСТ 1178—75 «Металлографические методы определения неметаллических включений». Загрязненность стали неметаллическими включениями определяют путем сравнения с эталонными шкалами или подсчетом числа и объемной доли включений в деформированном и литом металле.

Автоматизированный подсчет числа и дисперсии распределения неметаллических включений по размерам осуществляют на количественных металлографических микроскопах типа «Kwantimet или «Erikwant». Фазовый состав их определяют металлографическим, петрографическим, рентгеноструктурным и электроннографическим методами, а химический состав — химическим анализом выделенного осадка и локальным микрорентгеноспектральным методом. Наиболее эффективны микроанализаторы типа «Камебакс», позволяющие определить фазовый и химический состав неметаллических включений размером от 0,5—1,0 мкм. Классификация неметаллических включений по составу условна, так как во многих случаях включения являются комплексными и состоят из нескольких типов химических соединений. В соответствии с ГОСТ 1778—75 неметаллические включения подразделяют на кислородные (оксиды и силикаты), сульфиды и нитриды.

Кислородные включения наиболее многочисленны. Большинство этих включений являются продуктами раскисления стали. Они могут быть и экзогенными (частицы огнеупоров). М. И. Виноград разделяет их на четыре вида:

1. Простые окислы: Al_2O_3 —окись алюминия (корунд, глинозем); SiO_2 — двуокись кремния (кварц, кремнезем); FeO — закись железа; Fe_2O_3 — окись железа; TiO_2 —двуокись титана; Cr_2O_3 — окись хрома и др.

2. Сложные окислы (шпинели): FeO-MnO — закись железа и марганца; $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ —хромиты; $\text{FeO-V}_2\text{O}_5$ —ванадиты; $\text{FeO-Ti}_2\text{O}_5$ —ильменит; $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ — герцинит; $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ —магнезиальная шпинель; $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ —алюминат кальция.

3. Силикаты и алюмосиликаты (кристаллические): 2FeO-SiO_2 — силикат железа (файялит); 2MnO-SiO_2 —силикат марганца (тефроит); $m\text{CaO-niSiO}_2$ — марганца; $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ —алюмосиликат муллит; $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ —алюмосиликат силлиманит.

4. Стекла. Не имеют кристаллического строения. Обычно в их составе содержится кремнезем. Наиболее часто встречаются кварцевое стекло, силикатные стекла с примесью окислов алюминия, марганца, хрома и др.

Различные типы кислородных неметаллических включений приведены на рис. 6.

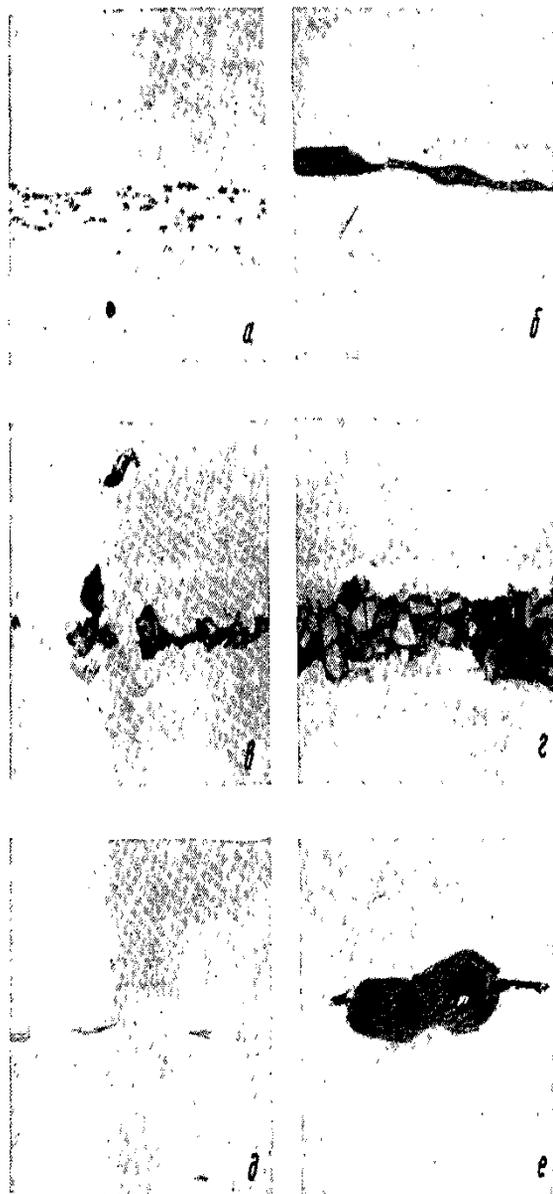


Рис. 6 кислородные (а—г) и сульфидные (д, е) неметаллические включения в Деформированной стали: а —глинозем, х100; б — силикаты пластичные, х100; в— силикаты хрупкие, х500; г — сложные окислы, х500; д — сульфиды, х100; е — окисульфиды, х500

Сульфидные включения образуются при затвердевании стали вследствие того, что растворимость серы в жидкой фазе значительно выше, чем в твердом растворе.

В сталях в основном образуются сульфиды железа и марганца — FeS и MnS. Сульфид железа FeS имеет температуру плавления 1188°C, однако в стали он образует легкоплавкую эвтектику (988°C). Сульфид марганца MnS имеет температуру плавления 1620°C, т.е. выше температуры плавления стали.

Из-за того, что сера имеет большее сродство к марганцу, чем к железу, в сталях при наличии определенного содержания марганца предпочтительнее образуется сульфид марганца или комплексный сульфид (Mn, Fe)S, имеющий состав: 60—62 % Mn; 34—35% S и 2—31% Fe.

Легирующие элементы также могут образовывать сульфиды в стали. Никель и кобальт образуют легкоплавкие нестойкие сульфиды, а сульфиды хрома, циркония, титана, ниобия, ванадия более тугоплавки.

Кристаллизация сульфидов в стали зачастую происходит на подложках окислов, при этом комплексные включения называются окисульфидами (например, FeO-MnS; FeO-SiO₂-MnS). Некоторые сульфидные включения в горячекатаной стали показаны на рис. б, д, е.

Нитриды можно отнести к неметаллическим включениям лишь условно, да и то в ограниченных случаях. Будем относить их к ним только в том случае, когда они являются продуктом соединения остаточного азота в стали (менее 0,008%) с нитридообразующими элементами (прежде всего с титаном и алюминием), попавшими в сталь случайно в небольших количествах (до 0,02—0,03%) либо введенных в сталь с раскислителями. Нитриды нельзя считать неметаллическими включениями в тех случаях, когда нитридообразующие элементы (Ti, Zr, V, Nb, Al и др.) вводят в сталь как легирующие добавки, либо совместно с ними вводится в сталь повышенное, в сравнении с остаточным, содержание азота (более 0,01 %), а образующиеся при этом нитриды и карбонитриды придают стали специальные свойства. Такие нитриды следует рассматривать как промежуточные соединения, являющиеся фазовыми составляющими стали, взаимодействующими с твердым раствором (α - и γ - железа) при термической обработке.

Состав включений, их фазовый состав определяют деформируемость включений при горячей пластической деформации стали (рис. 7). Величина v характеризует степень деформации включений и представляет определенную долю от степени деформации слитка. При $v=1$ включения деформируются в той же степени, как и сталь.

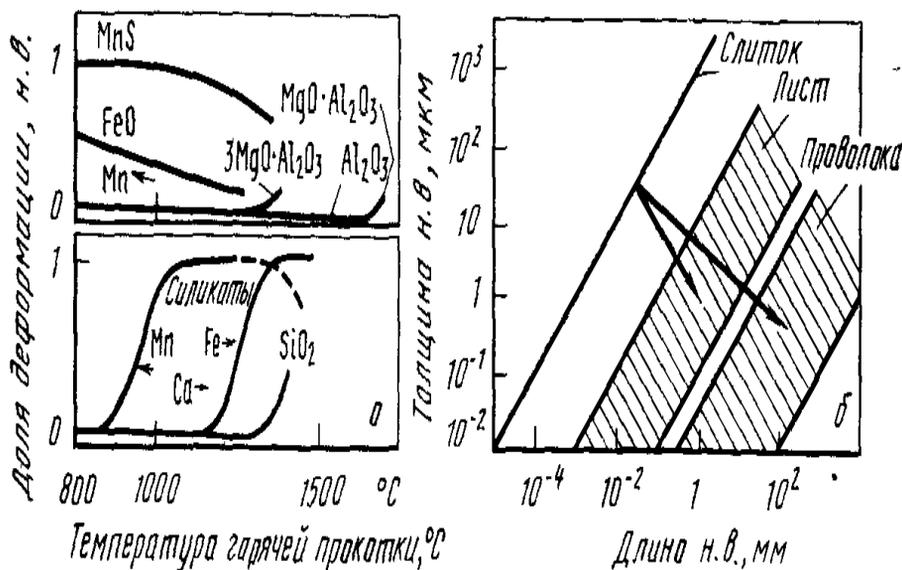


Рис. 7 Деформируемость (а) и изменение размеров (б) неметаллических включений (и.в.) при горячей пластической деформации (М. А. Штремель)

Из приведенных данных видно (рис. 7, а), что наиболее легко деформируются сульфиды MnS . Силикаты марганца начинают деформироваться при более низкой температуре, чем силикаты железа и кальция. При температурах горячей прокатки (1000—1300 °С) эти силикатные включения пластичны и имеют степень деформации $\nu=1$ в отличие от двуокиси кремния, включения которой практически не деформируются при этих температурах. Не деформируются при горячей прокатке также включения на основе окиси алюминия — Al_2O_3 . Однако такие недеформируемые включения при прокатке могут дробиться и вытягиваются в строчки. Пластичные же включения при горячей прокатке удлиняются б) и толщина их заметно уменьшается, по сравнению с литым металлом. На рис 7, б приведена диаграмма, характеризующая изменение толщины и длины пластичных неметаллических включений (н.в) при горячей прокатке слитка на лист и проволоку. Стрелки на диаграмме указывают примерное изменение размеров неметаллических включений слитка до соответствующего проката.

Неметаллические включения увеличивают анизотропию механических свойств деформированной стали, особенно показатели пластичности — относительное сужение и удлинение. Эти свойства в направлении поперек прокатки могут быть в 1,5—3,0 раза ниже, чем в направлении вдоль прокатки. На поперечных образцах неметаллические включения могут обуславливать появление так называемого шиферного (древовидного) излома. Особенно опасны неметаллические включения при испытании механических свойств по толщине листа — снижается не только пластичность стали, но и ее прочность.

Необходимо отметить большую роль неметаллических включений в усталостной прочности стали. Неметаллические включения, выходящие на поверхность изделия или залегающие вблизи нее, могут стать очагом усталостной трещины. Поэтому решающее влияние неметаллические включения оказывают на «контактную» усталость, а именно выкрашивание трущихся поверхностей (шарикоподшипники, головки рельсов, цементованные зубья шестерен). В то же время равноосные неметаллические включения, находящиеся в глубине изделия, не оказывают влияния на усталость стали, так как усталостная трещина, зародившаяся на крупном дефекте, двигается в глубь металла широким фронтом.



Рис. 8. Ферритная полосчатость в горячекатаной стали,
Обусловленная строчками сульфидов, X100

Концентрация напряжений при упругой деформации зависит от упругих свойств самих неметаллических включений. Чем больше их модуль упругости, тем выше напряжения около них. Поэтому наибольшее напряжения создаются около прочных недеформируемых включений типа Al_2O_3 и SiO_2 . Острые ребра жестких включений также будут усиливать концентрацию около них остаточных напряжений.

Пластичные силикаты и сульфиды в горячекатаной стали усиливают ферритную полосчатость (рис. 8). Такое действие силикатов обусловлено тем, что нити этих неметаллических включений, образовавшихся при кристаллизации жидкой стали, обогащают прилегающий металл шириной до 10 мкм кремнием благодаря диффузии его в металл при высоких температурах, вследствие чего повышается термодинамическая активность углерода и он вытесняется из этого слоя, облегчая образование в нем феррита.

В случае возникновения в деформированной стали строчек сульфида марганца в результате выделения его из твердого раствора прилегающие к ним участки металла соединяются марганцем, устойчивость переохлажденного аустенита в нем понижается и при охлаждении в них образуется избыточный феррит. Нормализация стали практически не изменяет ферритную полосчатость, обусловленную силикатами, и уменьшает полосчатость, причиной которой являются сульфиды.

Некоторые неметаллические включения могут существенно влиять на рост зерна аустенита, устойчивость переохлажденного аустенита при γ - α -превращении.

Следует отметить, что повышение конструктивной прочности стальных изделий не всегда коррелирует с уменьшением числа и размера неметаллических включений в стали. Имеются исследования, в которых показана положительная роль неметаллических включений определенного состава и морфологии в достижении заданного комплекса механических, технологических и эксплуатационных свойств ряда сталей и изделий из них.

В настоящее время в металлургии широко используют различные технологические процессы и способы производства стали, в результате которых достигается существенное уменьшение загрязненности металла неметаллическими включениями, и становится возможным регулирование их состава, размера и характера распределения. К таким процессам и способам относятся: рафинирующие переплавы (электрошлаковый, вакуумно-дуговой), вакуумная индукционная плавка, внепечная обработка стали синтетическими шлаками, вакуумирование в ковше и др.

2. Примеси в стали

Согласно классификации Н. Т. Гудцова, примеси в стали подразделяют на постоянные (обыкновенные), случайные и скрытые (вредные).

Постоянными примесями в стали являются марганец и кремний, которые как примеси имеются практически во всех промышленных сталях. Содержание марганца в конструкционных сталях обычно находится в пределах 0,3—0,8 % (если марганец не является легирующим элементом), в инструментальных сталях его содержание несколько меньше (0,15—0,40 %).

Введение марганца как технологической добавки в таких количествах необходимо для перевода серы из сульфида железа в сульфид марганца. Кремний в хорошо раскисленных (спокойных) сталях обычно содержится в пределах 0,17—0,37 % >. В неполной мере раскисленных низкоуглеродистых ($\leq 0,2$ % C) сталях его содержится меньше: в полуспокойных 0,05—0,017 %, в кипящих $\leq 0,07$ %. В нержавеющих и жаропрочных, нелегированных кремнием сталях его может содержаться до 0,8 %.

Случайными примесями в стали могут быть практически любые элементы, случайно попавшие в сталь из скрапа, природно-легированной руды или раскислителей. Чаще всего это Сг, Ni, Си, Мо, W, Al, Ti и др. в количествах, ограниченных для примесей.

Скрытыми примесями в стали являются сера, фосфор, мышьяк и газы водород, азот и кислород. Однако в последнее время азот, серу, фосфор иногда используют в качестве легирующих добавок для обеспечения ряда особых свойств сталей.

По марочному химическому составу стали можно определить, какие элементы являются легирующими добавками, а какие — примесями. Если в марочном химическом составе стали устанавливают нижний (не менее) и верхний (не более) пределы содержания в стали данного элемента, то он будет легирующим. Как правило, для примесей устанавливается только верхний предел содержания. Исключение составляют лишь марганец и кремний, количество которых регламентируется нижним и верхним пределом как для примесей, так и для легирующих добавок. Вредные примеси: сера, фосфор и газы присутствуют практически во всех сталях и в зависимости от типа стали они могут оказывать на свойства различное влияние. Рассмотрим их роль в стали.

Сера

При комнатной температуре растворимость серы в α -железе практически отсутствует. Поэтому вся сера в стали связана в сульфиды железа и марганца и частично в сульфиды легирующих элементов. С повышением температуры сера растворяется в α - и γ -железе, хотя и незначительно, но до вполне определенных концентраций (0,02 % в α -железе при 913°C и 0,05 % S в γ -железе при 1365°C). Поэтому сернистые включения могут видоизменяться при термической обработке стали.

Если сера связана в сульфид железа FeS при относительно низких температурах горячей деформации стали вследствие расплавления эвтектики сульфида железа (988°C), наблюдается красноломкость стали. При более высоких температурах горячей пластической деформации возможна горячеломкость стали, обусловленная расплавлением находящегося по границам первичных зерен аустенита, собственно сульфида железа (1188°C), Введение в сталь марганца в отношении $\text{Mn} : \text{S} > 8-10$ приводит практически к полному связыванию серы в тугоплавкий сульфид марганца MnS ($T_{\text{пл.}} \cong 1620^{\circ}\text{C}$) и исключает образование легкоплавкой сульфидной эвтектики. Это позволяет избежать красноломкости и горячеломкости сталей при их горячей обработке давлением.

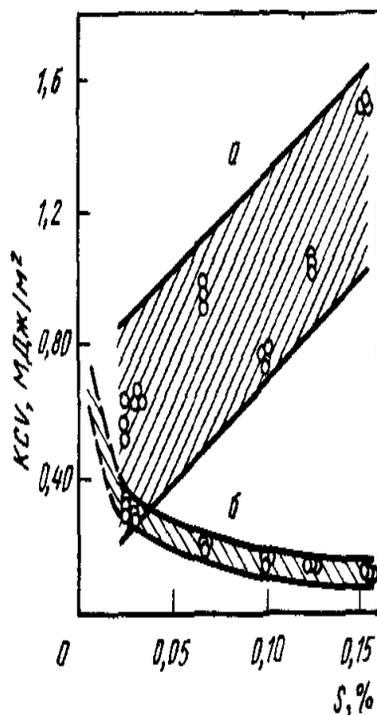


Рис. 9. Зависимость ударной вязкости нормализованной стали типа 45 от содержания в ней серы (В. Кнорр)

Увеличение содержания серы в стали мало влияет на прочностные свойства, но существенно изменяет вязкость стали и ее анизотропию в направлениях поперек и вдоль прокатки. Особенно сильно анизотропия выражена при высоких содержаниях серы

(рис. 9). Ударная вязкость на образцах, вырезанных поперек направления прокатки (рис. 9, б), а именно такие образцы испытывают при контроле свойств по ГОСТам, уменьшается с увеличением содержания серы, тогда как в продольном направлении (рис. 9, а) с увеличением серы наблюдается тенденция к повышению ударной вязкости. Указанное явление связано с усилением полосчатости феррито-перлитной структуры вследствие вытянутости сульфидов в строчки вдоль прокатки.

На низкоуглеродистых феррито-перлитных сталях обнаружено явление, получившее название сульфидного эффекта или сульфидного парадокса (рис. 10). Оно объясняется тем, что повышение содержания серы снижает ударную вязкость на поперечных образцах с острым надрезом (KCV), т.е. сопротивление стали вязкому разрушению (рис. 10,а). Увеличение прочности стали приводит к более существенному влиянию серы на снижение вязкости. Наиболее интенсивно понижается сопротивление вязкому разрушению при содержаниях серы до 0,010%. В то же время влияние серы на температуру перехода из вязкого в хрупкое состояние, определяемое по наличию 50 % вязкой составляющей в изломе ударных образцов— T_{50} , т.е. на сопротивление стали хрупкому разрушению, имеет экстремальный характер. Как показывают данные, представленные на рис. 10.б, наиболее склонна к хрупкому разрушению сталь при концентрации серы ~0,010%.

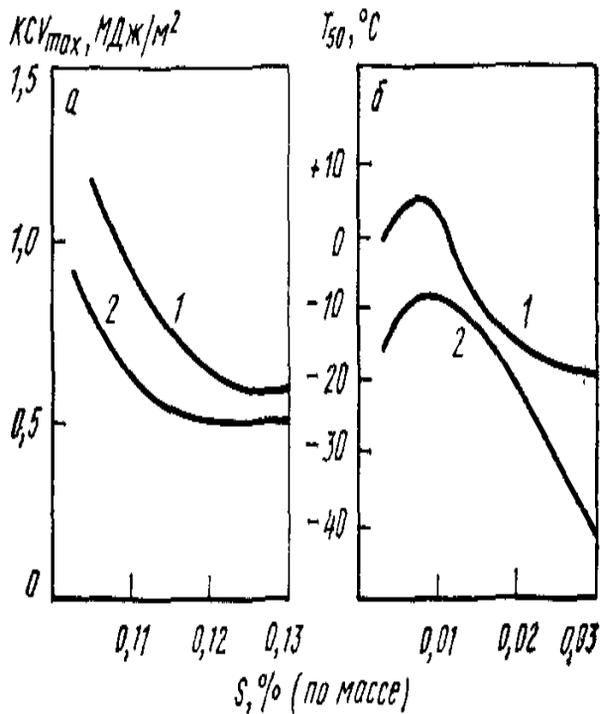


Рис. 10. Зависимость ударной вязкости KCV (а) и температуры перехода T_{50} (б) стали 08Г2МБ от содержания серы (Е. Н. Жукова)
 σ_B , МПа: 1 — 570—600; 2 — 640—680

При меньших и больших концентрациях серы температура перехода T_{50} понижается. Экстремальное содержание серы в различных сталях может быть разным.

Таким образом, сульфидный эффект заключается в повышении сопротивления стали хрупкому разрушению при одновременном уменьшении сопротивления вязкому разрушению с увеличением содержания серы выше определенного предела.

Можно полагать, что сульфидный эффект обусловлен различным взаимодействием движущейся трещины с сульфидами в зависимости от вязкости матрицы.

В жаропрочных аустенитных сталях повышение содержания серы заметно уменьшает пределы ползучести и длительной прочности, т. е. S снижает жаропрочные свойства.

Фосфор

Растворимость фосфора в α - и γ -железе значительно выше, чем содержание фосфора в стали, как примеси. Поэтому фосфор в стали целиком находится в твердом растворе, и его влияние на свойства сказывается посредством изменения свойств феррита и аустенита. Вредное действие фосфора на свойства может усугубляться из-за сильной склонности его к ликвации (степень ликвации достигает 2—3).

Действие фосфора на свойства феррита проявляется в его упрочняющем влиянии и особенно в усилении хладноломкости стали, т. е. повышении температуры перехода из вязкого в хрупкое состояние (рис. 11).

Фосфор относится к сильным упрочнителям. Несмотря на то что содержание его в стали обычно не превышает 0,030—0,040 %, он увеличивает предел текучести феррита на 20—30 МПа. В то же время увеличение содержания фосфора в пределах сотых долей процента может вызывать повышение порога хладноломкости на несколько десятков градусов (~ 20 — 25°C на 0,01 % P) благодаря сильному уменьшению работы распространения трещины.

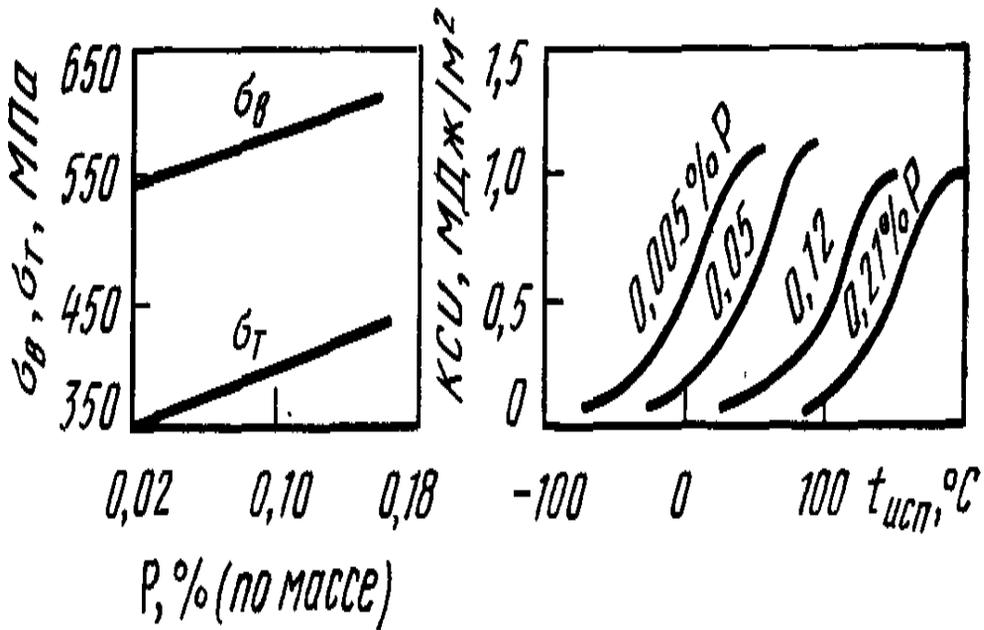


Рис. 11. Влияние фосфора на $\sigma_{\text{в}}$ и $\sigma_{\text{т}}$ (М. С. Михалев, М. И. Гольдштейн) и ударную вязкость КСУ (А. П. Гуляев) низкоуглеродистой феррито-перлитной стали (0,2 % С, 1 % Мн)

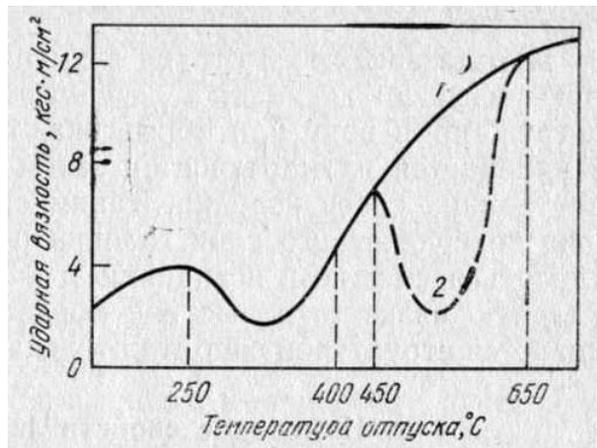
В конструкционных улучшаемых сталях фосфор ответственен за проявление обратимой отпускной хрупкости (см. гл. IX, п. б). В этом случае влияние его на порог хладноломкости особенно сильно (0,010 % P повышает температуру перехода на $\sim 40^\circ\text{C}$).

Аналогично фосфор влияет на порог хладноломкости аустенитных марганцовистых сталей, при этом его вредное влияние проявляется менее, резко (рис. 12). Влияние фосфора в допустимых пределах на механические и жаропрочные свойства хромоникелевых аустенитных нержавеющей и жаропрочных сталей заметно не проявляется.

В сталях, выплавленных на базе керченских руд, содержится мышьяк. Его влияние на свойства стали аналогично фосфору, но вредное действие мышьяка значительно слабее, чем фосфора. Поэтому в качественной стали такого производства допускается до 0,08 % As.

Отпускная хрупкость присуща многим сталям. Сталь в состоянии отпускной хрупкости характеризуется низкой ударной вязкостью. На других механических свойствах при комнатной температуре состояние отпускной хрупкости практически не сказывается.

На рисунке схематично показано влияние температуры отпуска на ударную вязкость легированной стали, в сильной степени склонной к отпускной хрупкости. Во многих легированных сталях наблюдаются два температурных интервала отпускной хрупкости. При отпуске в интервале 250 — 400 °С возникает необратимая, а в интервале 450 — 650 °С — обратимая отпускная хрупкость.



Влияние температуры отпуска на ударную вязкость стали с высокой склонностью к отпускной хрупкости (схема):
1 — быстрое охлаждение в воде или масле;
2 — медленное охлаждение на воздухе или с печью.

Ударная вязкость закаленной стали после отпуска в интервале 250 — 400 °С меньше, чем после отпуска при температурах ниже 250 °С. Если хрупкую сталь, отпущенную при 250 — 400 °С, нагреть выше 400 °С и перевести в вязкое состояние, то повторный отпуск в интервале 250 — 400 °С не возвращает сталь в хрупкое состояние. Скорость охлаждения с температур отпуска в интервале 250 — 400 °С не влияет на ударную вязкость.

Сталь в состоянии необратимой отпускной хрупкости имеет блестящий межкристаллитный излом по границам бывших аустенитных зерен. Эта хрупкость свойственна в той или иной мере всем сталям, в том числе и углеродистым. Поэтому средний отпуск стали, как правило, не используют, хотя он и обеспечивает высокий предел текучести. Причиной необратимой отпускной хрупкости считают карбидообразование при распаде мартенсита, в частности выделение карбида в виде пленки по границам зерен. Эта пленка при более высоких температурах отпуска исчезает, а при повторном нагреве до 250 — 400 °С не восстанавливается. Кремний в малолегированных сталях, задерживая распад мартенсита, устраняет необратимую отпускную хрупкость.

Ударная вязкость многих сортов легированной стали после высокого отпуска при 450 — 650 °С зависит от скорости охлаждения с температуры отпуска. При быстром охлаждении с температуры высокого отпуска (в воде или масле) повышение температуры отпуска в интервале 450 — 650 °С приводит к нормальному росту ударной вязкости (какой наблюдается у углеродистой стали при любой скорости охлаждения).

После медленного охлаждения с температуры отпуска в интервале 450 — 650 °С (с печью или на воздухе) ударная вязкость многих сортов легированной стали оказывается более низкой, чем после быстрого охлаждения. Сталь в состоянии обратимой хрупкости имеет межкристаллитный излом по границам исходных аустенитных зерен.

Отпускную хрупкость, возникшую из-за медленного охлаждения при высоком отпуске, можно устранить повторным высоким отпуском, но с быстрым охлаждением. Ударную вязкость можно вновь снизить, проведя новый высокий отпуск с медленным охлаждением.

Вследствие чередования повышения и понижения ударной вязкости при повторных нагревах с разной скоростью охлаждения отпускная хрупкость, возникающая после отпуска в интервале 450 — 650 °С, называется обратимой.

На восприимчивость стали к отпускной хрупкости большое влияние оказывает химический состав. Углеродистая сталь во время испытаний на ударный изгиб при комнатной температуре нечувствительна к скорости охлаждения после высокого отпуска. Фосфор, сурьма, мышьяк и марганец наиболее активно вызывают отпускную хрупкость, а хром действует слабее. Хромистые стали без других добавок аловосприимчивы к отпускной хрупкости. Введение в хромистую сталь добавок марганца, кремния и никеля резко повышает ее восприимчивость к отпускной хрупкости. Один никель не вызывает отпускной хрупкости, но при совместном присутствии в стали никеля и хрома или никеля и марганца отпускная хрупкость выражена особенно сильно.

Газы в стали

В сталях в определенных количествах обычно присутствуют водород, кислород, азот. Содержание их в сталях зависит прежде всего от способа выплавки. Примерное содержание, %, газов в стали при разных способах выплавки по данным А. П. Гуляева:

	Электропечной	Мартеновский основной	Кислородно-конверторный
Водород	0,0004—0,0006	0,0003—0,0007	0,0001—0,0008
Кислород	0,002—0,004	0,005—0,008	0,005—0,003
Азот	0,007—0,010	0,004—0,006	0,002—0,005

Водород может входить в состав твердого раствора стали и выделяться в газообразном состоянии, скапливаясь в порах металла, при этом в стали образуются флокены. Кислород обычно связан в неметаллические включения. Азот как отрицательно, так и положительно влияет на свойства стали, если он находится в твердом растворе или образует нитриды железа, вызывая старение стали. Положительное влияние азота на свойства стали проявляется при связывании его в прочные нитриды AlN , VN , NbN или карбонитриды $V(C, N)$, $Nb(C, N)$ и др., что используется в сталях с карбонитридным упрочнением. Кроме того, азот широко используется в качестве аустенитообразующего элемента в коррозионностойких и жаропрочных сталях.

В заключение необходимо отметить, что борьбу с вредными примесями в стали в основном проводят при выплавке стали. Уменьшение содержания вредных примесей в стали требует зачастую немалых затрат для осуществления определенных технологических приемов и применения специальных методов выплавки.

ФАЗЫ В ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

Как правило, в специальных сталях и сплавах легирующие элементы, входящие в их состав, не являются самостоятельными компонентами, а образуют фазы. Такими фазами могут быть твердые растворы и промежуточные фазы (карбиды, нитриды, интерметаллиды и т.п.). Структура и свойства сталей определяются составом и строением фаз, их распределением в структуре и взаимодействием между собой. Рассмотрим особенности фаз в легированных сталях.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

В сталях и сплавах возможны три случая растворимости:

Компоненты практически не растворяются. При этом образуется гетерогенная смесь и каждый элемент кристаллизуется в своей решетке (например, свинецсодержащие стали повышенной обрабатываемости). Полной нерастворимости компонентов фактически нет. Так, в свинецсодержащих сталях максимальная растворимость свинца в γ -железе при $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $0,02\%$, а в α -железе при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ $0,0011\%$. Практически не растворяются в α -железе сера, цирконий, гафний, тантал, висмут. Системы, в которых максимальная растворимость элемента в железе менее $0,2\%$, будем классифицировать как твердые растворы с незначительной растворимостью.

Независимо от вида металла относительное упрочнение при образовании твердого раствора пропорционально относительному изменению параметров решетки, причем уменьшение параметра решетки ведет к большему упрочнению, чем ее расширение.

Компоненты имеют неограниченную полную

растворимость.

В этом случае атомы разных элементов образуют общую кристаллическую решетку (условие изоморфности компонентов)— непрерывный твердый раствор. Кроме того, должно быть малое различие атомных размеров компонентов. Железо с легирующими элементами образует непрерывные твердые растворы в системах Fe—Cr; Fe—V (α -твердые растворы) и Fe-Mn; Fe-Ni; Fe-Co (γ -твердые растворы). Однако и в некоторых из этих сплавов при определенных концентрациях легирующего элемента и температурах образуются промежуточные фазы — интерметаллиды.

Компоненты ограничено растворимы, если два металла не отвечают перечисленным выше условиям. Т.е. на диаграмме состояния со стороны «чистого» элемента образуется ограниченный твердый раствор, имеющий кристаллическую решетку растворителя. Величина растворимости будет различной в каждой системе, т. е. ограниченные твердые растворы будут иметь неодинаковую область гомогенности (концентрационные границы существования твердого раствора). В большинстве систем на основе железа образуются именно ограниченные твердые растворы.

В зависимости от величины области гомогенности будем классифицировать такие растворы как ограниченные с широкой областью гомогенности (в железе растворяется более 2 % элемента) и с узкой областью гомогенности (от 0,2 до 2%).

Таким образом, по растворимости легирующих элементов в железе твердые растворы подразделяют на непрерывные, ограниченные с широкой областью гомогенности, ограниченные с узкой областью гомогенности, с незначительной растворимостью. Растворение легирующих элементов в железе может происходить по типу замещения и внедрения.

Закономерности образования твердых растворов замещения

Твердые растворы замещения на основе железа образуются в соответствии с общими законами образования твердых растворов такого типа (условия Юм-Розери: определенное отношение валентных электронов к числу атомов – $3/2$; $21/13$; $7/4$).

Условиями, определяющими растворимость компонентов в растворах замещения, являются: изоморфизм, т.е. однотипность решеток, компонентов, составляющих раствор; соотношение атомных размеров компонентов («размерный фактор»); электронная структура компонентов, т.е. относительное расположение компонентов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Рассмотрим эти условия применительно к растворению легирующих элементов в железе. При этом следует иметь в виду, что поскольку железо имеет две модификации: α - железо и γ -железо (соответственно о. ц. к. и г. ц. к. решетки), то условия образования твердых растворов на базе этих модификаций будут различными.

На рис. 13 представлена схема растворимости легирующих элементов в α - и γ - железе, построенная на основе данных, соответствующих диаграмм состояния железо — легирующий элемент. Схема дана в виде части периодической системы элементов; в нее вошли практически все легирующие элементы, образующие на основе железа твердые растворы по типу замещения.

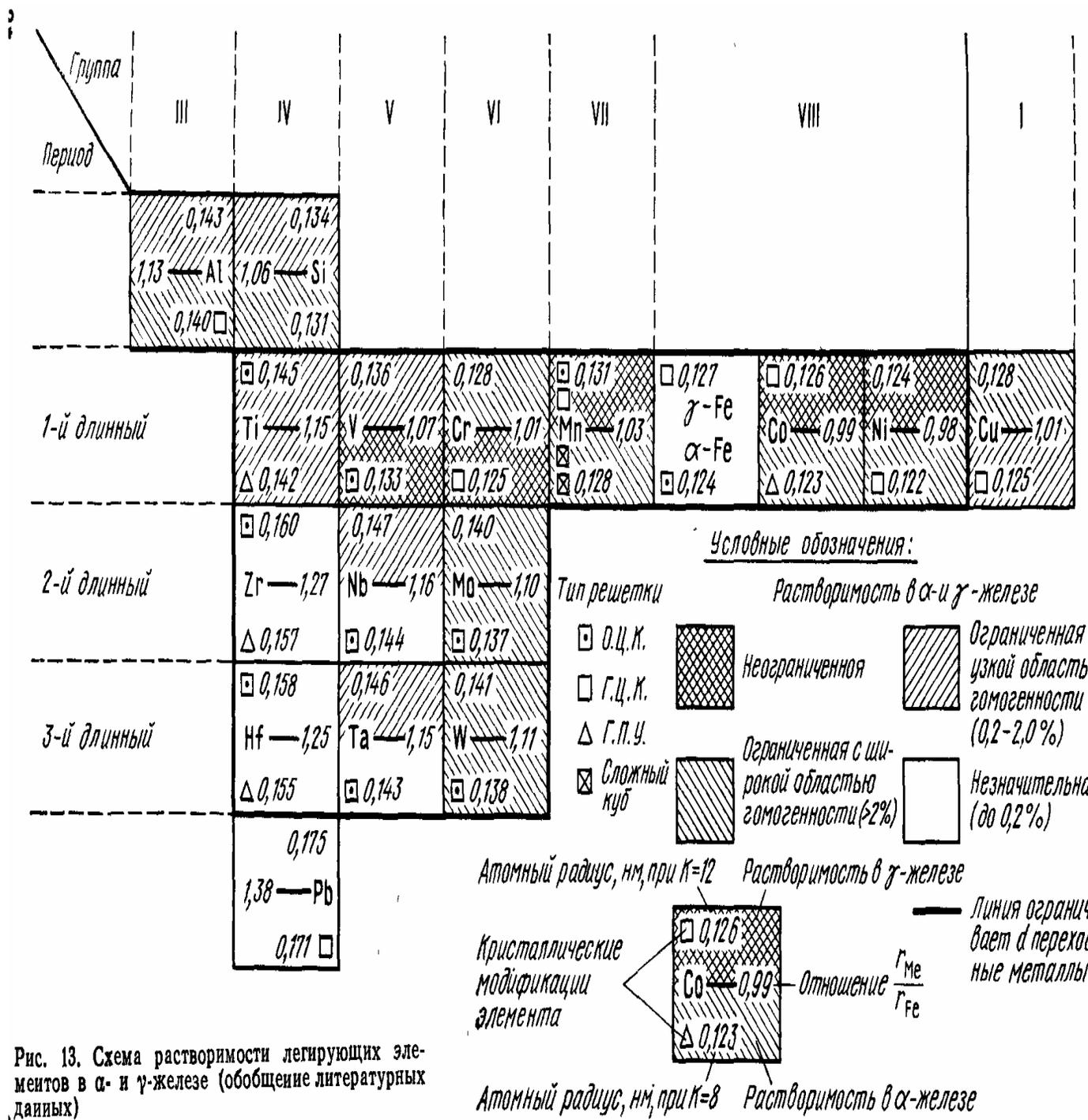


Рис. 13. Схема растворимости легирующих элементов в α - и γ -железе (обобщение литературных данных)

Неограниченные твердые растворы с железом образуют Ni, Co, Mn, Cr и V. Причем Ni, Co и Mn образуют непрерывные твердые растворы на основе γ -железа, а Cr и V на основе α -железа. Здесь соблюдается первое условие Юм-Розери — изоморфность решеток растворителя и растворенного вещества. При разных типах решеток компонентов неограниченный твердый раствор образован быть не может. Это условие является необходимым, но недостаточным для образования неограниченных твердых растворов, а именно: далеко не всегда изоморфность решеток приведет к созданию таких твердых растворов. Это хорошо видно на примере систем α -железо — Mo, α -железо — W (о. ц. к. решетки), а также γ -железо- Cu, γ -железо-Al (г. ц. к. решетки). В этих системах образуются ограниченные твердые растворы, несмотря на однотипность решеток железа и легирующего элемента.

Вторым необходимым условием образования твердых растворов является соблюдение «размерного фактора». При образовании неограниченных и ограниченных твердых растворов атомные радиусы растворителя и растворенного элемента должны различаться не более чем на $\pm 15\%$.

Примечания.

1 δ -железо отдельно не рассматривается, так как представляет собой α -железо при высоких температурах.

2 Наиболее часто пользуются понятием «атомный металлический радиус» (по Гольдшмидту), представляющим собой половину наименьшего расстояния между атомами в их кристаллической решетке. Поэтому в разных модификациях одного и того же элемента атомный радиус будет различным. Так, для α -железа (о. ц. к. решетка, координационное число $K=8$) атомный радиус железа равен, 0,124 нм, а для γ -железа (г. ц. к., $K=12$) 0,127 нм. Сравнение атомных радиусов элементов проводят при одинаковом координационном числе.

Как показано И. И. Корниловым, неограниченные твердые растворы на основе железа и других тугоплавких металлов образуются, если это различие не более $\pm 8\%$.

Следовательно, для твердых растворов на основе железа предельные колебания размерного фактора r_{Me} , нм ($\pm 8\%$ для неограниченных и $\pm 15\%$ для ограниченных твердых растворов), будут характеризоваться данными, представленными ниже:

	α -железо	γ -железо	r_{Me} / r_{Fe}
Неограниченный	0,114—0,134	0,117—0,137	0,92—1,08
Ограниченный	0,105—0,143	0,108—0,146	0,85—1,15

Примечание. r_{Me} - атомный радиус легирующего элемента; r_{Fe} - атомный радиус железа.

Как видно из представленных данных, атомные размеры никеля, кобальта, марганца, хрома и ванадия отличаются от атомных размеров изоморфных с ними модификаций железа не более чем на 8% , эти элементы с железом дают неограниченные твердые растворы. Ограниченные твердые растворы с широкой областью гомогенности дают эти же элементы с неизоморфными модификациями железа. Молибден и вольфрам, которые имеют размерный фактор за пределами 8% (соответственно 10 и 11%), образуют с обеими модификациями железа ограниченные растворы с широкой областью гомогенности.

Элементы с атомным радиусом на пределе размерного фактора (титан, ниобий, тантал) образуют лишь ограниченные растворы с узкой областью гомогенности или практически нерастворимы в железе. Когда размерный фактор выходит за пределы 15 % (цирконий, гафний, свинец), элементы имеют незначительную растворимость в железе.

Если размерный фактор находится в допустимых пределах и соблюдается условие изоморфности решеток (например, система γ -железо-Cu), значение предельной растворимости не всегда коррелирует с отклонением размеров атомов легирующего элемента от железа. В какой-то степени это может быть объяснено тем, что атомный размер не является постоянной характеристикой элемента.

Атомный радиус железа и легирующего элемента в стали и сплаве может отличаться от тех же параметров в чистых металлах, которые указаны на рис. 13.

Размеры атомов в твердых растворах характеризуются эффективным атомным радиусом. В Табл. приведены значения эффективных атомных радиусов легирующих элементов в твердом растворе на основе α -железа. Значения атомных радиусов «чистых» металлов (r_{Me} по Гольдшмидту при $K=8$) и их эффективных атомных радиусов r_{Me} в твердом растворе на основе α -железа представлены ниже:

	Легирующий элемент					
	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni
r_{Me}	0,142	0,133	0,125	0,128	0,123	0,122
r_{Me} эфф _{Me}	0,136	0,129	0,128	0,128	0,127	0,128
Δr^*_{Me}	0,006/4,2	0,004/3,0	0,003/2,4	0,003/2,3	0,004/3,2	0,006/4,9

*В числителе – в нанометрах, в знаменателе – в процентах.

Из приведенных данных видно; что в сплавах на основе α -железа эффективный атомный радиус на 2—5 % отличается от атомного радиуса чистого металла. Чем более удален элемент от железа в периодической системе, тем больше эта разница. Эти отклонения могут внести определенные коррективы в размерный фактор.

Однако размерный фактор является необходимым, но недостаточным условием, определяющим образование твердого раствора замещения.

Значения предельной растворимости легирующих элементов в железе зависят от взаимного расположения этих элементов в периодической системе. Наибольшую растворимость в железе имеют элементы, находящиеся в том же периоде, что и железо, а также расположенные в наиболее близких к нему V—VIII группах. Как известно, по мере удаления от железа увеличивается различие в строении внешних d - и s-электронных оболочек d-переходных металлов, изменяется металлическая валентность и электрохимические свойства элементов, т. е. обычно говорят, что изменяется *сродство к электрону*. В свою очередь электронное строение определяет и атомные размеры элементов. Поэтому как размерный фактор, так и сродство к электрону являются связанными между собой параметрами, определяющими растворимость элементов в железе.

Роль электронного строения компонентов при образовании твердых растворов на основе железа установлена далеко не однозначно, во всяком случае, электронная теория ограниченных твердых растворов в сплавах железа еще далека от подобной теории для твердых растворов на основе благородных металлов (электронные соединения на основе меди, серебра и золота). Роль сродства к электрону для твердых растворов в сплавах железа освещена в трудах В. К. Григоровича.

Необходимо также отметить, что все рассмотренные выше закономерности образования твердых растворов на базе железа установлены для двойных систем железо — легирующий элемент. В реальных сталях и сплавах образуются многокомпонентные твердые растворы. Закономерности образования твердых растворов для конкретных многокомпонентных систем будут рассмотрены при изложении материалов по соответствующим легированным сталям.

2. Закономерности образования твердых растворов внедрения

Твердые растворы внедрения образуют элементы внедрения с малыми атомными размерами. Значения атомных радиусов r_x элементов внедрения приведены ниже:

Элемент внедрения	B	C	N	O	H
r_x , нм	0,091	0,077	0,071	0,063	0,046

Твердые растворы внедрения являются частным случаем фаз внедрения (к последним также относятся карбиды, нитриды, бориды, оксиды, гидриды и другие химические соединения переходных металлов с элементами внедрения). Твердые растворы внедрения всегда ограничены, а растворимость в них зависит от кристаллической структуры металла-растворителя и размеров атома элемента внедрения. Ограниченность твердых растворов внедрения определяется тем, что они сохраняют решетку металла-растворителя, а атомы внедрения в них занимают лишь вакантные междоузлия — октаэдрические и тетраэдрические поры в решетке металла-растворителя. Часть пор всегда не заполнена. Размеры этих пор для о. ц. к., г. ц. к. и г. п. у. решеток представлены ниже, а на рис. 14 приведена схема расположения пор в α - и γ -железе:

	О. ц. к.	Г. ц. к.	Г. п. у.
Октаэдрические поры	$0,154r_{Me}$	$0,41 r_{Me}$	$0,412 r_{Me}$
Тетраэдрические поры	$0,291 r_{Me}$	$0,22 r_{Me}$	$0,222 r_{Me}$

Примечание. r_{Me} , — радиус атомов в узлах решетки металла-растворителя.

Наиболее благоприятными позициями расположения атомов внедрения в твердом растворе будут октаэдрические поры в α -железе и окта- и тетраэдрические поры в γ -железе. Междоузлие обязательно должно быть меньше, чем размер атома внедрения, так как в противном случае прочной связи между атомами металла-растворителя и атомами внедрения не будет. Однако размер поры не должен быть и слишком малым, так как внедрение атома вызовет ослабление связей между атомами решетки растворителя, и структура такого твердого раствора будет неустойчивой. Какая из пор является наиболее благоприятной для размещения в ней атома внедрения, будет определяться не только ее размерами, но и количеством соседних атомов, претерпевших деформацию при образовании твердого раствора внедрения. Так, в α -железе растворение углерода и азота происходит в октаэдрических порах, меньших по размеру, чем тетраэдрические, так как в первом случае смещаются два атома вдоль ребра куба в направлении с малой плотностью упаковки, а во втором-четыре атома в направлении плотной упаковки. Таким образом, энергия деформации о. ц. к. решетки от внедрения атомов углерода или азота в окта-пору будет меньше, чем при внедрении их в тетра-пору.

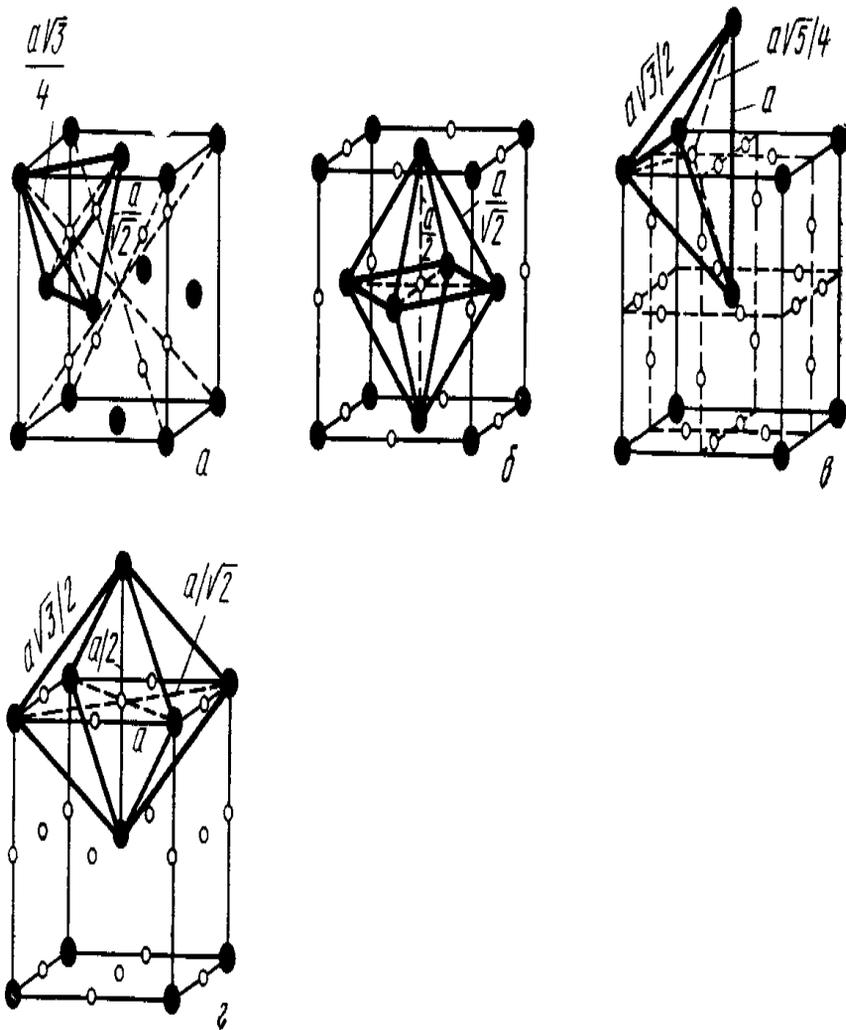


Рис. 14. Положение октаэдрических (б, г) и тетраэдрических пор в г. ц. к. (а, б) и о. ц. к. (в, г) решетках

Растворимость атомов внедрения увеличивается с уменьшением размера атомов, т. е. возрастает в ряду В — С — N — О — Н. Из перечисленных атомов внедрения наибольшее значение при рассмотрении легированных сталей имеют углерод и азот. Данные по их растворимости в α -железе приведены на рис. 15. Как видно, азот, имеющий меньший атомный радиус (0,071 нм), чем углерод (0,077 нм), растворяется в α -железе в значительно большем количестве. В γ -железе максимальная растворимость азота также больше, чем углерода (2,8 и 2,0%, соответственно). Значительно большая растворимость углерода и азота в γ -железе по сравнению с α -железом связана с тем, что в г. ц. к решетке размер пор больше, а их число меньше, чем в о. ц. к.-решетке, т. е. для α -железа характерна большая рыхлость упаковки. Необходимо также отметить, что значительная деформация решетки при внедрении атомов неметалла в пору решетки металла растворителя приводит к тому, что значительное число пор не заполняется атомами внедрения. Так, при предельном насыщении углеродом γ -железа (до 2 % С) один атом углерода приходится на каждые три элементарных ячейки железа [$\sim 8\%$ (ат.) С], а для α -железа (0,018 % С) один атом углерода на 600 элементарных ячеек [0,083% (ат.) С]. Столь значительное различие растворимости углерода в двух модификациях железа обуславливает возможность различной термической обработки сталей.

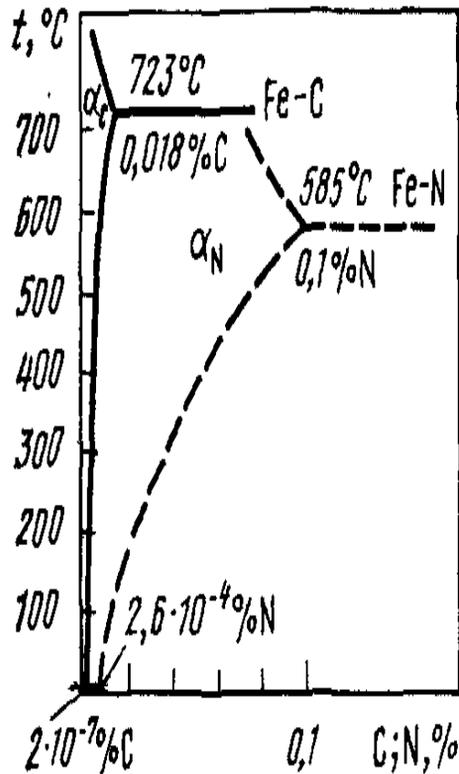


Рис. 15. Температурная зависимость растворимости углерода (сплошные линии) и азота (штриховые линии) в α -железе.

Твердые растворы внедрения, как и все фазы внедрения, образуются при выполнении условия (правила Хэгга) $r_x / r_{\text{Me}} < 0,59$, (1)

где r_x — радиус атома внедрения (неметалла); r_{Me} — радиус атома-растворителя (металла).

Это соотношение выполняется, если в расчет принимаются эффективные радиусы элементов. Указанные выше значения атомных радиусов элементов внедрения могут сильно отличаться от эффективных радиусов тех же элементов, находящихся в твердом растворе. Так, на основе измерения параметров твердых растворов внедрения и последующих расчетов установлено, что эффективный радиус атомов углерода ($r_c^{\text{эфф}}$) в γ -железе равен 0,068 нм (вместо $r_c = 0,077$ нм), а $r_N^{\text{эфф}} = 0,073$ нм (вместо $r_N = 0,071$ нм). Следовательно, правилу Хэгга соответствует отношение

$r_c^{\text{эфф}}/r_{\text{Fe}}^{\text{эфф}} = 0,68/1,27 \cong 0,54$ и $r_N^{\text{эфф}}/r_{\text{Fe}}^{\text{эфф}} = 0,73/1,27 \cong 0,57$ и не соответствует отношению, взятое без учета эффективного атомного радиуса углерода: $r_c/r_{\text{Fe}} = 0,077/0,127 \cong 0,61$.

Необходимо отметить, что для бора, даже с учетом его эффективного атомного радиуса ($r_B^{\text{эфф}} \cong 0,087 \pm 0,01$ нм), при образовании твердого раствора внедрения в железе правило Хэгга не выполняется ($r_B^{\text{эфф}}/r_{\text{Fe}} = 0,68$). Такое отношение не позволяет образовать твердые растворы замещения бора в железе. Поэтому можно предположить, что атомы бора внедряются в решетку растворителя по дефектам кристаллического строения (вакансиям, дислокациям, субграницам и границам). Вообще роль дефектов кристаллического строения при образовании твердых растворов может быть значительной, благодаря этому при образовании твердых растворов могут наблюдаться отклонения от размерного фактора. На основании роли размерного фактора для твердых растворов внедрения ($r_x/r_{\text{Me}} < 0,59$) и замещения ($r_x/r_M = 0,85—1,15$) следует сказать, что отношение атомных размеров в пределах 0,59—0,85 является неблагоприятным для образования твердых растворов. В этом случае, как будет показано ниже, получаются химические соединения со сложной структурой.

В твердых растворах внедрения может происходить процесс упорядочения. Наиболее интересный пример такого процесса — упорядочение в железоуглеродистом мартенсите. В мартенсите атомы внедрения (углерод) занимают только октаэдрические междоузлия о. ц. к. решетки железа. Упорядочение в такой решетке обуславливает появление тетрагональности решетки мартенсита. В о. ц. к. решетке железа можно выделить три о. ц. к. подрешетки со своими направлениями тетрагональности: [100], [010], [001]. В случае, когда весь углерод расположен только в одной такой подрешетке, мартенсит находится в наиболее упорядоченном состоянии и имеет наибольшую степень тетрагональности. Если же атомы углерода поровну распределены между тремя подрешетками, мартенсит вполне неупорядочен и имеет кубическую решетку. Между этими крайними случаями возможны частично упорядоченные состояния. Если бы взаимодействие атомов отсутствовало, то в равновесии атомы углерода были бы распределены равномерно по всем подрешеткам. Из-за наиболее сильной деформации о. ц. к. решетки в направлении [001] при сдвиговом механизме ее образования из г. ц. к. решетки атомы углерода в основном располагаются в окта-порах оси тетрагональности [001], так как именно здесь наблюдается наибольшее деформационное взаимодействие.

Параметр дальнего порядка s в мартенсите может изменяться от 0 до 1. С учетом этого параметра тетрагональность мартенсита c/a может быть выражена в зависимости от атомной доли углерода в мартенсите C следующим выражением:

$$c/a = 1 + 0,0096 Cs. \quad (2)$$

Наибольшая тетрагональность мартенсита будет при полном упорядочении, т. е. при $s=1$.

3. Железо и его свойства

Железо является основой всех сталей и многих сплавов. Стали и сплавы черных металлов на сегодня являются главным конструкционным материалом.

Столь широкое использование железа связано не только с его большими природными запасами, пригодными для промышленной разработки, а также обусловлено способностью материалов на основе железа менять структуру и свойства при легировании и термической обработке.

Железо является d-переходным металлом (внутренние электронные оболочки p и d недостроены). Его атомная масса 55,85; плотность $7,684 \times 10^3$ кг/м³; конфигурация внешних электронных оболочек $3d^6 4s^2$; кристаллографические модификации — о. ц. к. (α - и δ -железо) и г. ц. к. (γ -железо); параметры решетки: 0,286 нм (при +20 °С) для α -железа; 0,364 нм (при 950 °С) для γ -железа; 0,293 нм (при 1425 °С) для δ -железа; атомный радиус (по Гольдшмидту) 0,127 нм (K=8, о.ц. к. решетка); 0,124 нм (K=12, г.ц.к. решетка). Свойства железа зависят от его чистоты. В последнее время достигнут существенный прогресс в способах очистки железа от примесей. Наряду с широко применяемыми промышленными методами очистки (внепечное вакуумирование, электровакуумное плавление, электрошлаковый переплав, карбонил-процесс, электролиз и др.) разработаны новые методы очистки: зонное плавление, рафинирование (отжиг) в водороде и высоком вакууме, электроннолучевая плавка и др. Особо чистое железо получают при сочетании разных методов очистки.

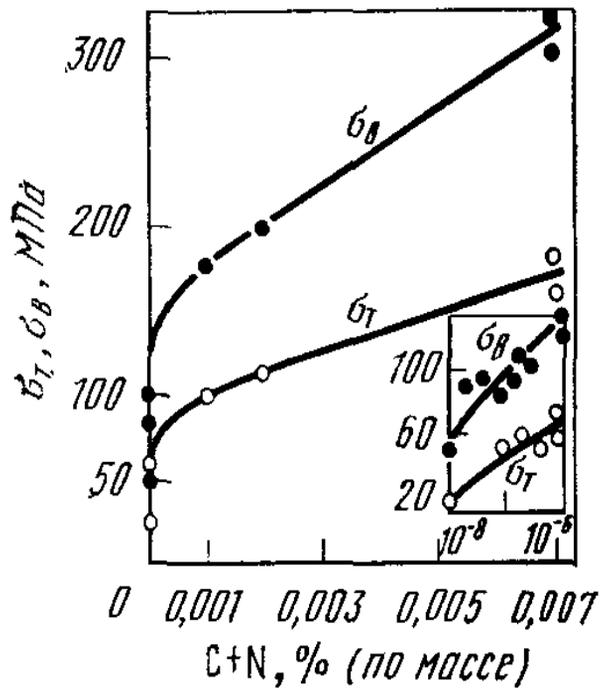


Рис. 16. Зависимость предела текучести и временного сопротивления разрыву железа от степени его чистоты (Д. С. Каменецкая, И. Б. Пилецкая, В. И. Ширяев)

По степени чистоты железо условно принято делить на железо технической чистоты ($Fe_{тч}$) и железо высокой степени чистоты ($Fe_{вч}$); к последнему относят материал с содержанием всех примесей $\leq 10^{-4} \%$.

Температуры превращений в железе в сильной степени зависят от его чистоты. Ниже приведены температуры превращений, °С, в железе $Fe_{тч}$ и $Fe_{вч}$

	Fe т.ч.	Fe в.ч.
Плавление	1528—1535	1535—1540
$\delta \rightarrow \gamma$	1394*/1388	1394—1410*/1388
$\gamma \rightarrow \alpha$	851—895*/845— 865	908—916*/874— 908
Парамагнетик - ферромагнетик	765	765—770

В числителе — температуры превращений при нагреве, в знаменателе — при охлаждении.

Чистота железа определяет его механические свойства. На рис. 16 приведены данные по суммарному влиянию примесей внедрения — углерода и азота — на механические свойства железа. Наиболее чистое поликристаллическое железо ($<10^{-7} \%C+N$) имеет предел текучести 21—30 и временное сопротивление 50 МПа. Уже при содержании примесей $(C+N) \sim 10^{-4} \%$ временное сопротивление составляет 50—60 МПа, а в железе технической чистоты $[(C+N) \sim 10^{-3}—10^{-2}\%]$, оно обычно равно 120—150 МПа.

Необходимо отметить, что полученные значения предела текучести железа высокой степени чистоты (20 МПа) близки к теоретически рассчитанным значениям напряжения Пайерлса — Набарро ($\sigma_{\text{П-Н}}$). Для металлов оно считается приблизительно равным $\sigma_{\text{П-Н}} = 2 \cdot 10^{-4}G$, (3), где G — модуль сдвига металла.

Для железа $G=8400$ МПа и, соответственно, $\sigma_{\text{П-Н}}=17$ МПа. Следовательно, в железе высокой степени чистоты единственным препятствием началу движения дислокаций являются силы трения решетки.

Необходимо также напомнить, что теоретическая прочность железа, рассчитанная впервые Я. М. Френкелем, составляет около 13000 МПа. Такие же значения прочности получены экспериментально на нитевидных кристаллах, (усах) железа. Следовательно, реальная прочность железа на два порядка меньше его теоретической прочности.

Склонность железа к хрупким разрушениям, оцениваемая по температуре перехода из вязкого в хрупкое состояние, также значительно увеличивается с ростом содержания примесей внедрения: углерода, азота и кислорода (рис. 17). Наиболее чистое железо [$<10^{-6}\%$ (C + N) и $10^{-5}\%$ O] имеет $T_{\text{хр}}=-85^{\circ}\text{C}$ при содержании примесей [$4 \cdot 10^{-3}\%$ (C+N)+O] $T_{\text{хр}} = -12^{\circ}\text{C}$. При большем содержании примесей $T_{\text{хр}}$ лежит выше комнатной температуры.

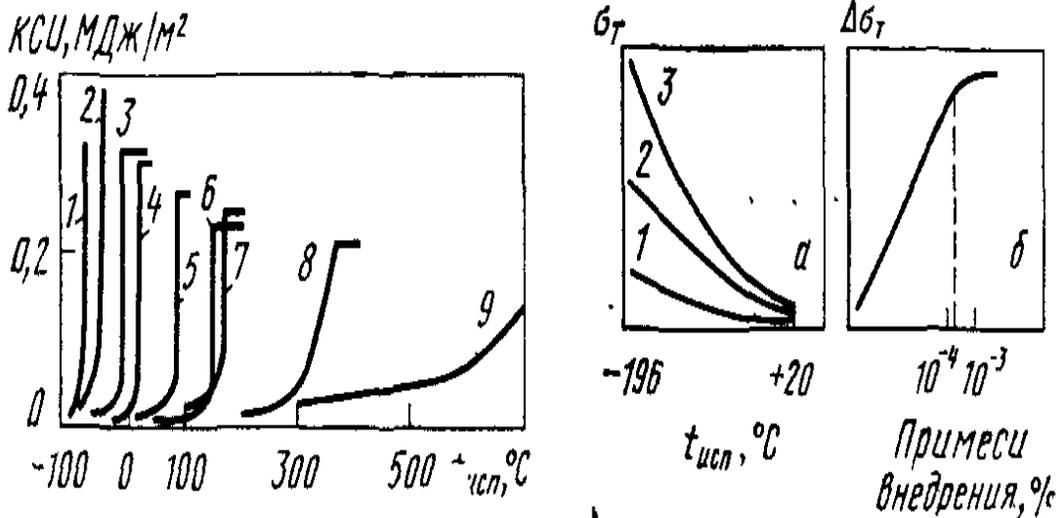


Рис. 17. Зависимость ударной вязкости КСУ от температуры испытания железа различной степени чистоты

(Д. С. Каменецкая, И. Б. Пилецкая, В. И. Ширяев):

1, 2—(C+N) $<10^{-6}$; 0, %: 1 — $<10^{-6}$; 2 — $<10^{-4}$. 3-9 — 0,002-0,0004% (C+N); 0, %: 3 — 0,001; 4 — 0,0037;

5 — 0,0046; 6 — 0,007; 7 — 0,011; 8 — 0,057; 9 — 0,27

Рис. 18. Влияние содержания примесей внедрения (1— $<10^{-7}$, %, 2— $\approx 10^{-4}$ %; 3— 10^{-3} %, %) на предел текучести (а) и прирост предела текучести $\Delta \sigma_T = \Delta \sigma_T^{-196^\circ\text{C}} - \Delta \sigma_T^{+20^\circ\text{C}}$ (б) железа (В. И. Саррак, С. О. Суворова, В. И. Ширяев)

Примеси внедрения обуславливают температурную зависимость предела текучести о. ц. к. металлов. Как известно, с уменьшением температуры испытания (особенно ниже комнатной температуры) возрастают значения предела текучести. Это существенно зависит от содержания в твердом растворе железа примесей внедрения (рис. 18). При содержании (C+N) около 10^{-7} % предел текучести возрастает с понижением температуры незначительно. Наиболее существенно возрастает предел текучести при содержании примесей ($10^{-3} \div 10^{-4}$ %) (рис. 18,а). Прирост предела текучести отожженного железа при изменении температуры от комнатной ($+20^\circ\text{C}$) до температуры жидкого азота (-196°C) возрастает с увеличением концентрации примесей внедрения от 10^{-7} до $3 \cdot 10^{-4}$ % (рис. 18,б).

При большом содержании атомов внедрения в отожженном железе температурная зависимость предела текучести практически не изменяется.

Температурная зависимость предела текучести железа, как и других о. ц. к. металлов, обусловлена взаимодействием атомов внедрения с дислокациями. По Коттреллу, упругое поле напряжений дислокаций взаимодействует с примесными атомами внедрения, поэтому вблизи дислокаций образуются скопления атомов внедрения — атмосферы Коттрелла. При понижении температуры концентрация примесей около дислокации возрастает в соответствии с формулой:

$$C=C_0\exp(E/kT), \quad (4),$$

где C — концентрация атомов внедрения на дислокации; C_0 — средняя концентрация атомов внедрения в твердом растворе; E — энергия связи атома внедрения с полем упругих искажений дислокаций; T — температура; k — константа Больцмана.

Атмосферы Коттрелла закрепляют дислокации, при этом увеличивается прочность железа, этим и объясняется температурная зависимость предела текучести (ниже комнатной температуры).

При достаточном количестве атомов внедрения в твердом растворе (C_0) ниже определенной температуры будут образовываться насыщенные атмосферы Коттрелла ($C=1$). Количество атомов внедрения в твердом растворе, необходимое для образования насыщенных атмосфер Коттрелла, будет зависеть от плотности дислокаций. Расчеты показали, что для закрепления всех дислокаций атмосферами Коттрелла в отожженном железе, имеющем плотность дислокаций $10^7 \div 10^8 \text{ см}^{-2}$, необходима концентрация атомов внедрения $C+N \cong 10^{-4} \div 10^{-3} \%$ (по массе). Это подтверждается приведенными выше экспериментальными данными (см. рис. 17 и 18).

Действительно, с увеличением концентрации примесей внедрения выше 10^{-7} % температурная зависимость железа увеличивается (растет $\Delta \sigma_T$) до значений концентрации примесей $C_0=3 \times 10^3$ % (по массе). Очевидно, что значение, находящееся в пределах вышеприведенных расчетных данных, является концентрацией, при которой все дислокации в отожженном железе будут закреплены насыщенными атмосферами Коттрелла .

При содержании атомов внедрения в железе менее 3×10^{-4} % все они находятся в атмосферах Коттрелла. При увеличении их концентрации в сплаве выше этого значения возрастает концентрация атомов внедрения в твердом растворе, находящихся в несвязанном с дислокациями состоянии.

С явлением сегрегации примесей внедрения у дислокаций и их закреплением атмосферами Коттрелла связано деформационное старение мягких сталей.

4. Структура и свойства легированного феррита

Феррит — одна из основных фаз во многих сталях. В конструкционных сталях его доля составляет около 95 %. Поэтому знание свойств легированного феррита позволит правильно оценить общий уровень свойств сталей.

Легированный феррит представляет собой многокомпонентный твердый раствор по типу замещения и внедрения легирующих элементов и примесей в α -железе. Изучению свойств легированного феррита посвящены работы советских ученых А. П. Гуляева, В. С. Меськина, М. М. Штейнберга и др.

Дислокационные теории упрочнения твердых растворов при легировании (Мотта и Набарро, Флейшера) не дают для сплавов железа совпадения расчетов с экспериментом.

Эмпирически установлено, что количественная оценка упрочнения железа при легировании возможна на основе аддитивного вклада упрочняющего влияния отдельных легирующих элементов на свойства α -твердого раствора железа. Так, при одновременном легировании α -феррита атомами нескольких (4÷5) легирующих элементов их влияние на упрочнение может быть просуммировано:

$$\Delta\sigma_T = \sum_{i=1}^n K_i^{\phi} C_i^{\phi},$$

где

K_i^{ϕ} — коэффициент упрочнения феррита, представляющий собой прирост предела текучести при растворении в нем 1 % (по массе) i -того легирующего элемента:

C_i^{ϕ} — концентрация i -того легирующего элемента, растворенного в феррите, % (по массе).

Значения K_i для легирующих элементов, входящих в состав феррита, приведены ниже:

Элемент	C+N	P	Si	Ti	Al	Сн	Mn	Cr	Ni	Mo	V
K_i^{ϕ} МПа/1 % по массе	4670	690	85	80	60	40	35	30	30	10	3

Необходимо отметить, что при оценке упрочнения феррита по приведенной формуле следует брать концентрацию легирующего элемента, растворенного в феррите, а не содержание этого элемента в стали.

На рис. 20 представлено влияние концентраций элементов замещения на свойства железа высокой чистоты. Эти данные показывают, что в области малых концентраций наибольшее упрочняющее влияние оказывает фосфор, тогда как хром, находящийся в феррите, в наименьшей степени упрочняет железо.

Прочность феррита сильно зависит от диаметра зерна d . Эта зависимость определяется соотношением Холла—Петча:

$$\sigma_T = \sigma_i + K_y d^{-1/2} \quad (6)$$

где σ_i — напряжение трения или предел текучести в отсутствии сопротивления со стороны границы, т. е. предел текучести монокристалла; K_y — коэффициент, характеризующий вклад границ зерен в упрочнение.

В графическом выражении зависимости $\sigma_T = f(d^{-1/2})$ (рис. 21) σ_i ,- представляет собой отрезок, отсекаемый на оси ординат при $d^{-1/2} = 0$ ($d = \infty$),

а K_u характеризуется тангенсом угла наклона прямолинейной зависимости.

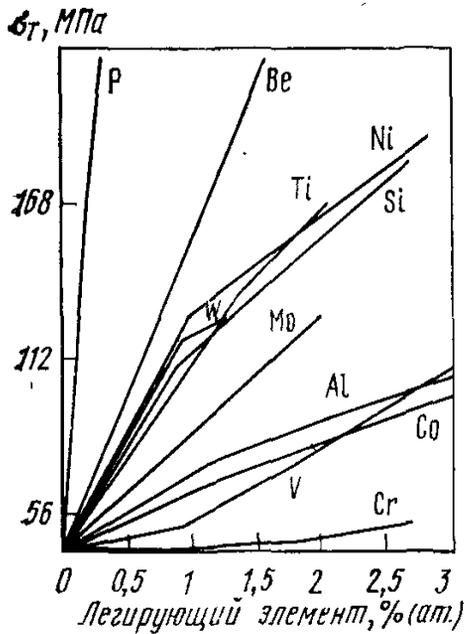


Рис. 20. Зависимость предела текучести железа от содержания легирующих элементов замещения (Аллен)

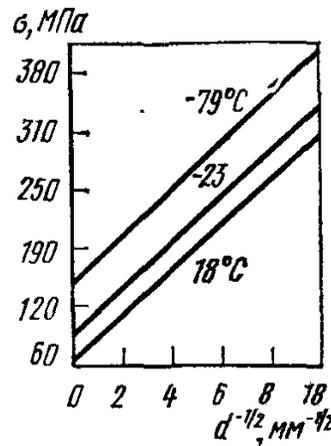
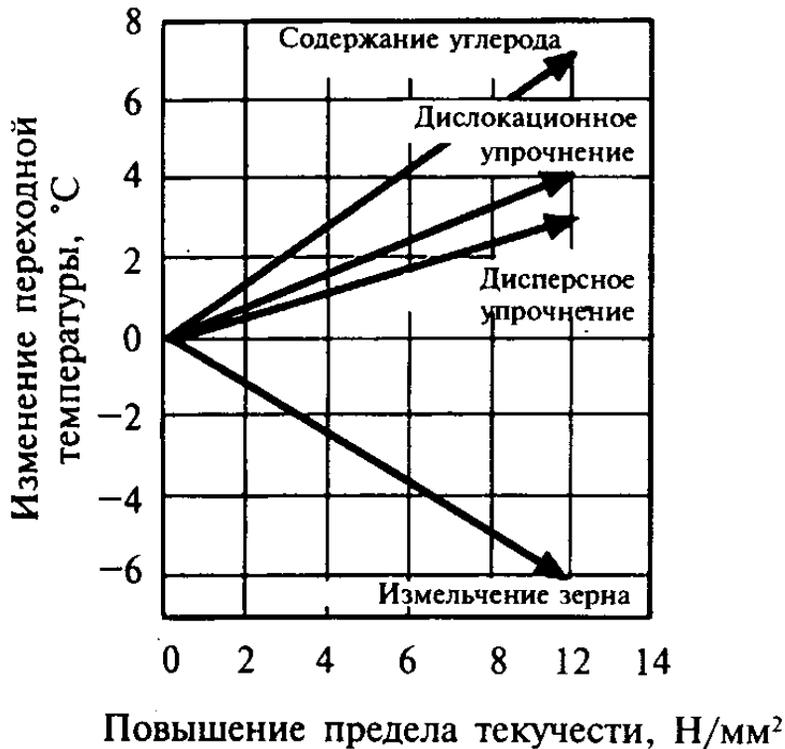


Рис. 21. Зависимость предела текучести железа от размера зерна (Петч)

Значение σ_i ,- феррита будет зависеть от твердорастворного упрочнения, плотности дислокаций, наличия дисперсных частиц, а K_u от наличия примесей внедрения в твердом растворе, блокировки дислокаций примесями, угла разориентировки границ. Для низкоуглеродистых сталей, феррита технической чистоты значения K_u составляет 0,57—0,73, а для железа высокой чистоты 0,16—0,19 .

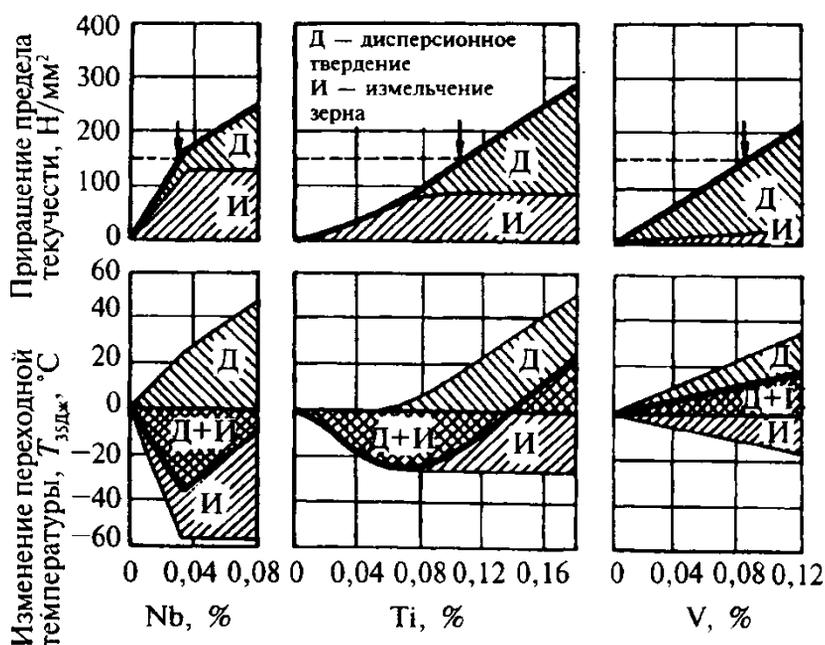
Таким образом, чем меньше размер зерна, тем выше должна быть прочность феррита. Эффективность зернограницного упрочнения определяется степенью измельчения зерна.

Повышение всех факторов, приводящих к упрочнению (рост σ_i, σ_T), а также увеличение размера зерна d , прочности блокирования дислокации K_y будут приводить к охрупчиванию материала. Поскольку при упрочнении значения σ_i ; и K_y растут, то компенсирующим фактором этого вредного влияния может быть лишь уменьшение размера зерна d .



Наиболее важными характеристиками низколегированных сталей являются повышенная прочность (предел текучести), высокие пластичность и вязкость при низких температурах, низкая переходная температура и высокая свариваемость.

На рис схематично показан относительный вклад различных механизмов упрочнения в значение предела текучести и изменение переходной температуры.



Соотношение эффектов измельчения зерна и дисперсионного твердения при микролегировании стали Nb, V, Ti .

[K.Hulka and etc.]

Более того, измельчение зерна положительно сказывается не только на склонности к хрупким разрушениям, но оно одновременно приводит к упрочнению в соответствии с уравнением Холла—Петча. От степени уменьшения значений d по сравнению с возрастанием σ_i, σ_T и K_u будет зависеть суммарное влияние упрочнения на склонность стали к хрупким разрушениям. Поскольку значения K_y, β, γ меняются по-разному в зависимости от легирования, термической обработки и температуры испытания, то количественная оценка по этим соотношениям затруднена.

Многочисленные исследования легированного феррита показывают, что собственно упрочнение феррита при легировании отрицательно сказывается на склонности его к хрупким разрушениям. Однако влияние легирующих элементов на температуру перехода индивидуально.

На рис. 23 приведены данные по влиянию марганца, кремния, хрома, ванадия и никеля на порог хладноломкости железа T_{50} . В области малых концентраций легирующих элементов замещения температура перехода несколько снижается, а при большем их содержании заметно повышается. Никель в отличие от других легирующих элементов при всех концентрациях существенно понижает порог хладноломкости. Концентрация легирующих элементов, до которой понижается порог хладноломкости феррита для ванадия и хрома, составляет $<1\%$, для кремния $<0,8\%$, для марганца $<2\%$; в реальных сталях эти значения будут другими.

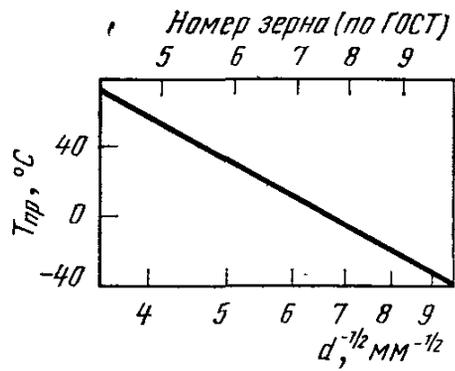


Рис. 22. Зависимость температуры перехода $T_{пр}$ железа от размера зерна (Петч)

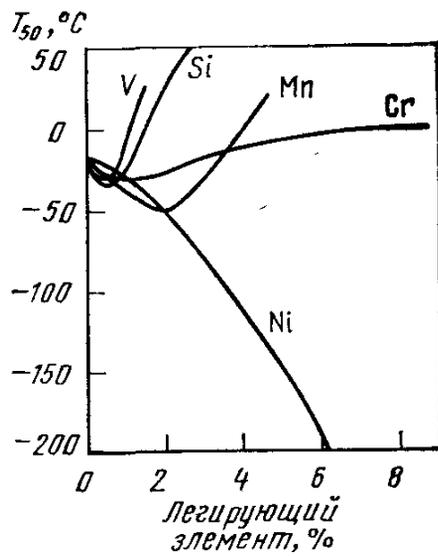


Рис. 23. Влияние легирующих элементов на температуру перехода T_{50} железа (А. П. Гуляев)

Структура и свойства легированного аустенита

В железоуглеродистых сталях аустенит, как стабильная структурная составляющая, существует лишь при температурах выше A_{c3} (за исключением остаточного аустенита). В специальных легированных сталях благодаря влиянию легирующих элементов на расширение γ -области, увеличению устойчивости переохлажденного аустенита и понижению мартенситной точки аустенит может быть одной из главных структурных составляющих сталей в состоянии их эксплуатации. Поэтому знание свойств легированного аустенита наиболее важно для таких высоколегированных сталей, как нержавеющие, жаропрочные, немагнитные и др.

Изменение свойств аустенитных сплавов при легировании может быть обусловлено как влиянием легирующих элементов на свойства собственно твердого раствора— аустенита, так и их влиянием на стабилизацию аустенита к фазовым переходам, т. е. легирование может вызывать превращение аустенита с образованием других фаз (например, α - и ϵ -фаз в сплавах железо—марганец и α -фазы в сплавах железо—никель). Легированный аустенит подразделяют на стабильный и нестабильный. При температуре выше начала мартенситного превращения Mn нестабильный аустенит способен к фазовому превращению-образованию мартенсита в результате приложения внешней нагрузки (деформации), т. е. деформация нестабильного аустенита вызывает мартенситное превращение, так же как и охлаждение его ниже Mn.

Стабильный аустенит не претерпевает фазового превращения под влиянием деформации, при этом изменяется лишь его структура. В зависимости от того, какие легирующие элементы входят в состав аустенита и каково их количество, изменяется устойчивость аустенита к распаду при деформации, т. е. степень его нестабильности.

В этом разделе рассмотрено влияние легирования на свойства собственно аустенита, т. е. легирование стабильного аустенита. Фазовые превращения в нестабильных аустенитных сталях будут изложены позже.

Изменение свойств собственно аустенита при легировании в общих чертах описывается теориями упрочнения твердых растворов. Так, упрочнение, определяемое параметром несоответствия по размерам, хорошо иллюстрируется рис. 24, на котором представлена зависимость изменения твердости ΔHV от параметра решетки Δa хромоникелевого аустенита при введении в него 1 % легирующих элементов замещения и внедрения.

Упрочнение тем больше, чем больше это несоответствие. Однако для элементов внедрения (C, N) и замещения (Mn, V, Co, Mo, W, Al, Cr, Ni, Si) эффективность упрочнения при одинаковых значениях Δa различна. Наибольший вклад в упрочнение аустенита вносят элементы внедрения, особенно азот. В отличие от α -железа растворимость азота в легированном аустените значительно выше и может превышать 1 % при комнатной температуре.

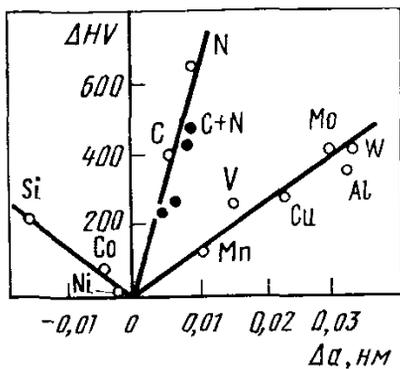


Рис. 24. Зависимость упрочнения аустенита (ΔHV) от изменения параметра решетки ($\Delta \alpha$) при легировании хромо-никелевого аустенита 1% (ат.) различных элементов (К. Ирвин)

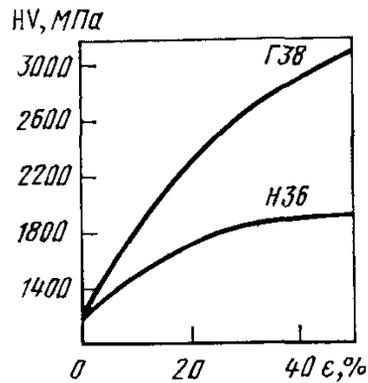


Рис. 25. Зависимость твердости HV марганцевого (Г38) и никелевого (Н36) аустенита от степени пластической деформации ϵ (В. С. Литвинов)

Эффективность, влияния легирующих элементов на свойства аустенита определяется базовыми аустенитными композициями, на которых основан данный аустенит. Такими основными композициями являются Fe—Ni- Fe—Mn* Fe—Cr—Ni; Fe—Cr—Mn; Fe—Cr—Ni—Mn. Главными аустенитообразователями во всех перечисленных аустенитных композициях являются никель и марганец, а аустенит, полученный на их основе, называют соответственно никелевым и марганцовистым. Свойства их существенно различаются.

В работах И. Н. Богачева с сотр. установлено (рис. 25), что деформационное упрочнение значительно сильнее проявляется на марганцевом стабильном аустените (Г38), чем на стабильном никелевом (Н36). Особенно существенно это различие при высоких степенях деформации. Так, деформация $\varepsilon=50\%$ повышает твердость никелевого аустенита в 1,5 раза, а марганцевого в 2,6. Особенностью марганцевого аустенита является его хладноломкость при низких температурах (рис. 26), что аномально для сплавов с г. ц. к. решеткой. В никелевом аустените резкого падения ударной вязкости при всех температурах испытания вплоть до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ не наблюдается.

Легирование аустенита может влиять на его свойства. Так, введение хрома в марганцевый аустенит заметно уменьшает его склонность к хрупким разрушениям, а легирование никелем практически не влияет на порог хладноломкости.

Существенная разница в свойствах марганцевого и никелевого аустенита объясняется различными значениями энергии дефектов упаковки (ЭДУ) в этих сплавах. В марганцевом аустените значение энергии дефектов упаковки заметно меньше, чем в никелевом аустените. Как известно, энергия дефектов упаковки — одна из важнейших характеристик дислокационной структуры, определяющей свойства аустенита. Так, подвижность дислокаций (способность их к поперечному скольжению, легкость пересечений) зависит от энергии дефекта упаковки. При этом в сплавах с г. ц. к. решеткой этот фактор играет в упрочнении большую роль, чем взаимодействие дислокаций с атомами внедрения и замещения и силы трения решетки.

Показателем энергии дефектов упаковки является вероятность их образования α ; чем больше вероятность образования дефектов упаковки в сплаве, тем меньше энергия дефектов упаковки. В марганцовистом аустените значения энергии дефектов упаковки ниже, а вероятность их образования выше, чем в никелевом аустените (рис. 27). А это однозначно указывает на пониженную подвижность дислокаций, и, следовательно, более интенсивное деформационное упрочнение марганцовистого аустенита.

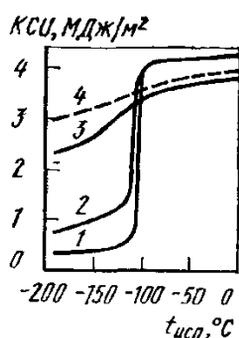


Рис. 26. Зависимость ударной вязкости от температуры испытания марганцевого (1-3) и никелевого (4) аустенита (И. Н. Богачев):
1 — сплав Г40; 2 — Г40Н10; 3 — Г40Х10; 4 — Н36

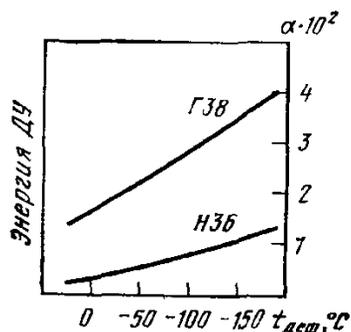


Рис. 27. Зависимость вероятности образования (α) и энергии дефектов упаковки (ДУ) марганцевого (Г38) и никелевого (Н36) аустенита от температуры деформации (В. С. Литвинов, Д. А. Мирзаев)

Необходимо отметить, что, изменяя содержание никеля и марганца в аустенитных сплавах на базе других композиций, можно существенно менять энергию дефектов упаковки в аустените, т. е. изменять способность аустенита к упрочнению при пластической деформации. При этом легирование аустенита марганцем будет приводить к увеличению коэффициента деформационного упрочнения аустенитных сталей, а легирование никелем, наоборот, уменьшать такое упрочнение. В чем причина такого влияния марганца на энергию упаковки аустенита, т. е. на его повышенную способность к деформационному упрочнению.

Низкие значения энергии дефектов упаковки, большая вероятность их образования и высокое упрочнение марганцевого аустенита — результат проявления характера межатомного взаимодействия в таких сплавах. Противоположный характер перераспределения электронов между атомами компонентов в сплавах Fe—Mn и Fe—Ni обуславливает различие в свойствах аустенита и мартенсита этих сплавов.

Показано (рис. 28), что причиной хладноломкости железомарганцевого аустенита является фазовый переход I рода — при этих температурах гранецентрированная кубическая решетка (г.ц.к.) переходит в гранецентрированную тетрагональную решетку (г.ц.т.). Пока сохраняется кубическая фаза, аустенит хладостоек, при появлении тетрагональных искажений у плотноупакованной структуры он становится хладноломким. Такие искажения в решетке обусловлены локализацией связи при понижении температуры. Следовательно, последнее является основной причиной хрупкости при низких температурах железомарганцевого аустенита.

Таким образом, особые свойства марганцевых аустенитных сталей и сплавов связаны с характером межатомного взаимодействия в их решетке.

Термодинамическая активность углерода в железе

Легирование феррита и аустенита различными элементами существенно влияет на поведение углерода (растворимость в твердом растворе, диффузионную подвижность, способность к выделению и т. д.). Наиболее полной характеристикой, определяющей поведение углерода в твердом растворе, является его термодинамическая активность.

Как известно, активность компонента α_i связана с его атомной долей N_i соотношением

$$\alpha_i = \gamma_i N_i, \quad (10)$$

где γ_i — коэффициент термодинамической активности i -того компонента.

Коэффициент термодинамической активности компонента характеризует силы связи его с атомами матрицы, т. е. его подвижность в твердом растворе, способность компонента оставаться растворенным или выделяться из раствора в другую фазу. Многие процессы фазовых превращений, протекающие в стали, определяются термодинамической активностью углерода и легирующих элементов. Так, в соответствии с первым законом Фика, диффузионный поток J_i определяется градиентом концентрации (C_i/x):

$$J_i = -D_{эфф} (\partial C_i / \partial x) \quad (11)$$

где $D_{эфф}$ - эффективный коэффициент диффузии.

Однако на практике зачастую наблюдается «обратная» или «восходящая» диффузия, т. е. диффузионный поток протекает из областей с меньшей концентрацией данного элемента в области с более высокой его концентрацией. В общем виде движущей силой диффузионных процессов является не градиент концентрации, а градиент химического потенциала или свободной энергии ($\partial G_i/x$). К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по влиянию легирования на термодинамическую активность углерода в аустените и относительно мало данных об активности углерода в легированном феррите. Это связано со значительными экспериментальными трудностями определения относительного коэффициента термодинамической активности углерода в феррите из-за значительно меньшего предела растворимости углерода в нем по сравнению с аустенитом.

Физическая сущность изменения коэффициента f_c как в феррите, так и в аустените одна и та же и состоит в том, что легирующие элементы, находящиеся в растворе, изменяют силы связи или прочность связи между атомами металла и углерода. Карбидообразующие элементы будут увеличивать прочность связи углерода с атомами легирующего элемента в твердом растворе, они повышают вероятность нахождения атомов углерода в междоузлиях вблизи узлов решетки, занятых атомами легирующего карбидообразующего элемента, «притягивают» к себе атомы углерода и понижают подвижность углерода в твердом растворе, то есть уменьшают его термодинамическую активность. Некарбидообразующие элементы, замещающие атомы железа в твердом растворе, будут, наоборот, «отталкивать» атомы углерода, повышать их подвижность, т. е. увеличивают его термодинамическую активность, при этом будет проявляться тенденция к выделению углерода из твердого раствора

Чем сильнее карбидообразующая способность легирующего элемента, т. е. чем левее по отношению к железу находится d-переходный металл в периодической системе, тем в большей степени понижается $f_c < 1$. Некарбидообразующие элементы в аустените Co, Ni, Si увеличивают значения $f_c > 1$. Подобные данные для феррита имеются лишь по влиянию кремния.

Влияние легирующих элементов на термодинамическую активность углерода в аустените имеет большое значение в таких процессах, как растворение карбидов, нитридов и карбонитридов в аустените, выделение их из твердого раствора при охлаждении, перераспределение элементов между фазами в процессе термической обработки.

В заключение необходимо отметить, что легирующие элементы оказывают влияние на термодинамическую активность углерода в твердом растворе лишь в том случае, если они растворены в этом твердом растворе, т. е. при определении возможности протекания того или иного процесса благодаря изменению термодинамической активности необходимо учитывать содержание легирующих элементов, растворенных в твердом растворе, а не их общее содержание в стали.

КАРБИДЫ И НИТРИДЫ

Основными фазами-упрочнителями в сталях являются карбиды, нитриды и комплексные соединения на их основе — карбонитриды. Физическая природа и свойства этих фаз во многом определяют их поведение в стали.

Общие закономерности

Карбиды и нитриды относятся к фазам внедрения и образуются между d-переходными металлами и соответственно углеродом и азотом.

На рис. 29 в последовательности, отвечающей положению металлов в периодической системе элементов, приведены обобщенные данные о кристаллической структуре и электронном строении d- и s-оболочек переходных металлов, используемых для легирования сталей, а также сведения о кристаллической структуре и стехиометрической формуле карбидов и нитридов, образуемых этими элементами в сталях.

Период \ Группа	IV		V		VI		VII		VIII	
							Mn ₇ C ₃			
1-й длинный	TiC □ Ti Δ 4d ³ 5s ¹	VC □ V 3d ³ 4s ²	Cr ₂₃ C ₆ ⊗ Cr 3d ⁵ 4s ¹	Cr ₇ C ₃ Δ	Mn ₂₃ C ₆ ⊗ Mn 3d ⁵ 4s ²	Mn ₃ C ◇	Fe ₃ C ◇	Fe ₂₋₃ C □ Fe 3d ⁶ 4s ²	[Co ₃ C] □ Co 3d ⁷ 4s ²	[Ni ₃ C] ◇ Ni 3d ⁸ 4s ²
	TiN	VN	CrN		Mn ₄ N		Fe ₄ N Fe ₁₆ N ₁₋₂ (ε)	[Co ₃ N]	[Ni ₃ N]	
2-й длинный	ZrC □ Zr Δ 4d ³ 5s ¹	NbC □ Nb 4d ⁴ 5s ¹	Mo ₂ C Δ Mo 4d ⁵ 5s ¹	MoC Δ						
	ZrN	NbN	Mo ₂ N Δ	MoN Δ						
3-й длинный	HfC □ Hf Δ 5d ³ 6s ¹	TaC □ Ta 5d ³ 6s ²	W ₂ C Δ W 5d ⁴ 6s ²	WC Δ						
	HfN	TaN	W ₂ N Δ	WN Δ						

Условные обозначения:

□	Тип решетки	□	Карбиды элемента, их кристаллические решетки
○	О.ц.к.	◇	Элемент, его кристаллические решетки и строение внешних электронных оболочек
□	Г.ц.к.	⊗	
Δ	Гексагональная	◇	Нитриды элемента, их кристаллические решетки
⊗	Сложный куб	[]	
◇	Ромбическая		[] Фазы в стали не образуются (неустойчивы)

Простые решетки

Сложные решетки

Рис. 29. Структура d-переходных металлов, а также карбидов и нитридов, образуемых ими в сталях (схема — обобщение литературных данных)

Прочность связи в карбидах и нитридах между атомами металла и неметалла (межатомные силы взаимодействия) определяется строением s - и d -электронных оболочек. Для d -переходных металлов характерна (по Полингу) «гибридизация» электронов между d - и s -орбиталями, т. е. взаимопереходы электронов с одного уровня на другой. Незавершенность строения этих электронных оболочек способствует тому, что эти металлы восприимчивы к приобретению электронов из других источников.

Такими источниками — донорами электронов для переходных металлов становятся атомы внедрения углерода и азота, имеющие соответственно четыре или три электрона. Эти электроны усиливают «гибридизацию» и увеличивают связь металл Me — неметалл X : Me — X . В каждом периоде при увеличении атомного номера d -переходного металла (слева направо, например, от Ti к Ni) увеличивается заполненность электронных оболочек металла и, следовательно, силы связи или прочность связи Me — X будет уменьшаться.

Переходные металлы по их сродству к углероду и азоту, прочности и стойкости карбидов и нитридов, их устойчивости к распаду можно расположить в следующий убывающий ряд: Hf, Zr, Ti, Ta, Nb, V, W, Mo, Cr, Mn, Fe. При образовании фаз внедрения ионизации атомов в карбидах и нитридах не наблюдается, между атомами сохраняется металлический характер связи и эти фазы обладают металлическими свойствами. Анализ данных рис. 29 показывает, что кристаллические решетки карбидов и нитридов во всех случаях отличаются от кристаллических решеток соответствующих переходных металлов, при этом можно отметить ряд закономерностей.

Для чистых переходных металлов при движении вдоль периода слева направо (от Ti к Ni), т. е. по мере заполнения внешних d- и s-электронных оболочек, происходит переход от о. ц. к. решетки к г. ц. к. и г.п.у. решетке. Карбиды и нитриды металлов IV и V групп имеют простые г. ц. к. решетки типа NaCl, у карбидов и нитридов VI периода преобладают гексагональные решетки. Карбид хрома $Cr_{23}C_6$, все карбиды марганца и железа (VII—VIII группы) имеют сложные гранецентрированные, гексагональные и ромбические решетки.

Следовательно, по мере движения слева направо наблюдается тенденция к усложнению решетки и многообразию форм карбидов и нитридов.

Группа \ Период	IV	V	VI	VII	VIII	
1-й длинный	TiC □ Ti △ 3d ² 4s ²	VC □ V 3d ³ 4s ¹	Cr ₂₃ C ₆ Cr ₇ C ₃ □ Cr 3d ⁵ 4s ¹	Mn ₂₃ C ₆ Mn ₃ C □ Mn 3d ⁵ 4s ²	Fe ₃ C Fe ₂₋₃ C □ Fe 3d ⁶ 4s ²	[Co ₃ C] [Ni ₃ C] □ Co 3d ⁷ 4s ²
2-й длинный	TiN □ Ti 3d ² 4s ²	VN □ V 3d ³ 4s ¹	CrN □ Cr 3d ⁵ 4s ¹	Mn ₄ N □ Mn 3d ⁵ 4s ²	Fe ₄ N Fe ₁₆ N ₁₋₂ (C) □ Fe 3d ⁶ 4s ²	[Co ₃ N] [Ni ₃ N] □ Co 3d ⁷ 4s ²
3-й длинный	ZrC □ Zr 4d ² 5s ²	NbC □ Nb 4d ⁴ 5s ¹	Mo ₂ C MoC □ Mo 4d ⁵ 5s ¹			
	ZrN □ Zr 4d ² 5s ²	NbN □ Nb 4d ⁴ 5s ¹	Mo ₂ N MoN □ Mo 4d ⁵ 5s ¹			
	HfC □ Hf 5d ² 6s ²	TaC □ Ta 5d ³ 6s ²	W ₂ C WC □ W 5d ⁴ 6s ²			
	HfN □ Hf 5d ² 6s ²	TaN □ Ta 5d ³ 6s ²	W ₂ N WN □ W 5d ⁴ 6s ²			

Условные обозначения:

□ О.ц.к.	△ Г.ц.к.	□ Гексагональная	△ Сложный куб	◇ Ромбическая
Простые решетки		Сложные решетки		

Классификация карбидов и нитридов:

- Карбиды элемента, их кристаллические решетки
- △ Элементы, его кристаллические решетки и строение внешних электронных оболочек
- Нитриды элемента, их кристаллические решетки
- [] Фазы в сталях, не образуются (неустойчивы)

Рис. 29. Структура d-переходных металлов, а также карбидов и нитридов, образуемых ими в сталях (схема — обобщение литературных данных)

Карбиды и нитриды металлов IV—V групп

Примечание. Закономерности образования карбидов и нитридов в основном общие. Поэтому дальнейшее рассмотрение будет проведено по карбидам. При наличии существенных особенностей в аналогичных нитридных фазах они будут освещаться особо.

Металлы этих групп образуют одноптипные монокарбиды, мононитриды типа $MeC(MeN)$, имеющие кристаллическую г. ц. к. решетку типа, $NaCl$. Эта решетка представляет собой две г. ц. к. подрешетки: металлическую и неметаллическую, как бы вставленные одна в другую со смещением на половину параметра (рис. 30, а). Атомы углерода заполняют октаэдрические поры. Характерной особенностью таких структур является то, что не все октаэдрические поры заполнены атомами внедрения, некоторые из них остаются вакантными (рис. 30, б, в). Вследствие этого фазы MeC не имеют строго стехиометрического состава и формулы в общем виде будут иметь вид MeC_x , где $x \leq 1$. Такие фазы имеют область гомогенности, т. е. их кристаллическая решетка и тип фазы сохраняются в определенной области концентраций, отличающейся от стехиометрического состава. В некоторых нитридах MeN возможны значения $x > 1$, что может быть обусловлено меньшими по сравнению с углеродом размером атомного радиуса азота и возможностью его размещения в тетраэдрических порах подрешетки металла.

Группы	IV	V	VI	VII	VIII
Период	TiC	VC	Cr ₃ C ₄ Cr ₇ C ₃	Mn ₇ C ₃ Mn ₃ C	Fe ₃ C Fe ₂₃ C ₈ [Co ₂ C] [Ni ₃ C]
1-й дивизион	TiN	VN	CrN	MnN	Fe ₄ N Fe ₁₆ N ₅ (C) [Co ₂ N] [Ni ₃ N]
2-й дивизион	ZrC	NbC	Mo ₂ C MoC		
3-й дивизион	HfC	TaC	W ₂ C WC		

□	Тип решетки	□	Карбиды элемента, их кристаллические решетки
△	Д.ц.к.	△	Значит, если кристаллические решетки и строение внешних электронных оболочек
△	Г.ц.к.	△	Fe ₃ C Fe ₂₃ C(C)
△	Гексагональная	△	[Co ₂ C]
△	Сложный куб	△	[Ni ₃ C]
△	Ромбическая	△	Fe ₄ N Fe ₁₆ N ₅ (C)
		△	[Co ₂ N]
		△	[Ni ₃ N]

□	Нитриды элемента, их кристаллические решетки
△	Значит, если кристаллические решетки и строение внешних электронных оболочек
△	Fe ₄ N Fe ₁₆ N ₅ (C)
△	[Co ₂ N]
△	[Ni ₃ N]

□	Простые решетки	△	Сложные решетки
---	-----------------	---	-----------------

[] Фазы в стали не образуются (нейтральны)

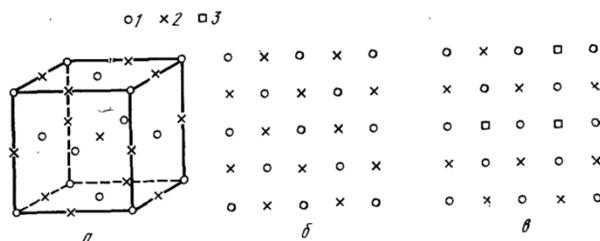


Рис. 30- Кристаллическая структура карбидов и нитридов элементов IV—V групп: а — решетка типа $NaCl$; б — расположение атомов в плоскости $\{100\} MeC_x$ (MeN при $x=1$; в — то же, что и б, но при $x < 1$ — Me ; 2 — $C(N)$; 3 — вакансии

Рис. 29. Структура d-переходных металлов, а также карбидов и нитридов, образуемых ими в сталях (схема — обобщение литературных данных)

Из изложенного следует, что встречающиеся в литературе обозначения карбидов ванадия и ниобия в стали формулами V_4C_3 и Nb_4C_3 следует рассматривать как фазу типа MeC_x при $x=0,75$. Вакантные места в решетке таких соединений, могут быть заняты другими атомами внедрения (в частности, кислородом). В этих случаях карбиды и нитриды будут комплексными соединениями.

Однотипность связей у фаз внедрения, наличие значительного числа вакансий в их решетках способствуют образованию многокомпонентных твердых растворов. Так, почти все монокарбиды и моонитриды образуют друг с другом неограниченные твердые растворы, и в сталях обычно обнаруживается формирование комплексных карбонитридных фаз. Взаимная растворимость фаз внедрения определяется, так же как и для металлов, правилом Юм-Розери, т. е. должен соблюдаться изоморфизм кристаллических решеток; параметры их должны различаться не более чем на 15 %; в случае близости размеров атомов и одинаковой кристаллической решетки одновременно выполняется условие близости типа связи и электронной структуры фаз внедрения. Карбиды и нитриды металлов IV—V групп могут полностью или частично растворяться один в другом. Полной растворимостью обладают $TiC—TiN$, ZrN , VN , NbN ; $ZrC—ZrN$, NbN ; $VC—TiN$, VN , $NbN—TiN$, VN , NbN , ZrN ; $TaC—NbN$.

Ограниченную растворимость имеют $TiC—TaN$ [до 70% (мол.)] $ZrC—TaN$ [до 80% (мол.)]. Малой растворимостью и обладают $TaC—TaN$. Приведенные данные находятся в соответствии с правилом Юм-Розери. Комплексные соединения карбидов и нитридов —* карбонитриды — обозначают формулой, в которой находятся все элементы, входящие в состав.

Так, карбонитрид ванадия может быть обозначен $V(C, N)$, а если известно соотношение между углеродом и азотом, то, например, $V(C_{0,6}N_{0,4})$. Карбиды и нитриды на основе двух и даже трех металлов могут быть обозначены $(V, Nb)C$ или $(V, Nb, Ti)N$, а карбонитриды $(V, Nb)(C, N)$ или $(V, Nb, Ti)(C, N)$. При образовании комплексных карбонитридов металлов IV и V групп хорошо соблюдается закон Вегардта: зависимость периодов решетки твердого раствора от состава — прямолинейная. Это иллюстрирует рис. 32, на котором приведены данные по изменению периодов решетки при взаимной растворимости карбидов и нитридов ванадия, ниобия и титана — элементов, наиболее часто применяемых для легирования сталей из числа металлов IV и V групп.

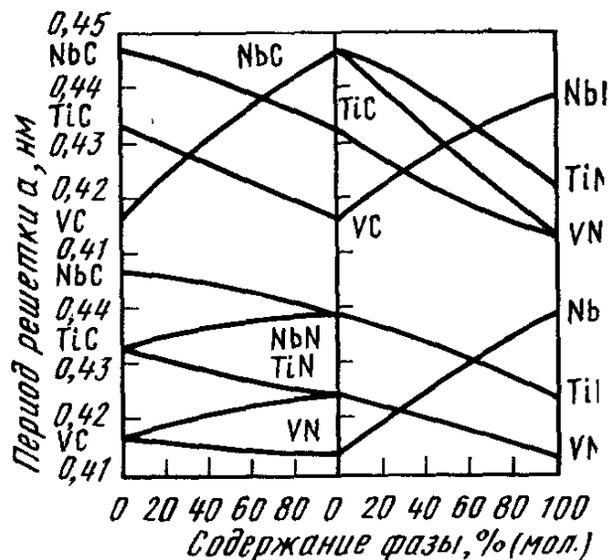


Рис. 32. Изменение периода решетки a при образовании комплексных карбонитридных фаз (Х. Гольдшмидт)

Карбиды и нитриды металлов VI—VIII групп

Как же отмечалось, все переходные металлы этих групп образуют в стали по 2—3 карбида с различной сложной кристаллической структурой. Карбиды WC и MoC и карбиды W₂C и Mo₂C имеют соответственно простую и плотноупакованную - гексагональные решетки. Область гомогенности этих карбидов невелика, они могут взаимно растворяться. Особо важное значение эти карбиды имеют в быстрорежущих сталях. Карбид Cr₇C₃ образуется чаще всего в конструкционных сталях с относительно невысоким содержанием хрома (до 3—4%). Обычно такой карбид обозначают (Cr, Fe)₇C₃ или Me₇C₃. Карбид Cr₂₃C₆ образуется в высоколегированных хромистых сталях при высоком содержании хрома (выше 5—8 %). В сталях карбид Cr₂₃C₆ в чистом виде не встречается, а часть атомов металла в нем будет замещаться элементами, входящими в состав стали (Fe, Mo, W).

Группа \ Период		IV		V		VI		VII		VIII	
								Mn ₇ C ₃			
1-й длинный		TiC	VC	Cr ₂₃ C ₆	Cr ₇ C ₃	Mn ₁₃ C ₅	Δ Mn ₃ C	Fe ₃ C	Fe ₂₋₃ C	[Co ₂ C]	[Ni ₃ C]
		□ Ti △ TiC	□ V △ VC	□ Cr △ Cr ₂₃ C ₆	□ Cr △ Cr ₇ C ₃	□ Mn △ Mn ₁₃ C	□ Mn △ Mn ₃ C	□ Fe △ Fe ₃ C	□ Fe △ Fe ₂₋₃ C	□ Co △ [Co ₂ C]	□ Ni △ [Ni ₃ C]
2-й длинный		TiN	VN	CrN		Mn ₄ N		Fe ₄ N	Fe ₄ N ₁₋₂ (C)	[Co ₂ N]	[Ni ₃ N]
		□ Ti △ TiN	□ V △ VN	□ Cr △ CrN		□ Mn △ Mn ₄ N		□ Fe △ Fe ₄ N	□ Fe △ Fe ₄ N ₁₋₂ (C)	□ Co △ [Co ₂ N]	□ Ni △ [Ni ₃ N]
3-й длинный		ZrC	NbC	Mo ₂ C	MoC						
		□ Zr △ ZrC	□ Nb △ NbC	□ Mo △ Mo ₂ C	□ Mo △ MoC						
3-й длинный		ZrN	NbN	Mo ₂ N	MoN						
		□ Zr △ ZrN	□ Nb △ NbN	□ Mo △ Mo ₂ N	□ Mo △ MoN						
3-й длинный		HfC	TaC	W ₂ C	WC						
		□ Hf △ HfC	□ Ta △ TaC	□ W △ W ₂ C	□ W △ WC						
3-й длинный		HfN	TaN	W ₂ N	WN						
		□ Hf △ HfN	□ Ta △ TaN	□ W △ W ₂ N	□ W △ WN						

Простые решетки | *Сложные решетки*

Условные обозначения:

Тип решетки
 □ О.ц.л.
 □ Г.ц.л.
 △ Гексагональная
 ⊠ Сложный куб
 ◇ Ромбическая

Карбиды элемента, их кристаллические решетки
 Fe₃C Fe₂₋₃C(C) [Co₂C]
 □ Fe △
 □ W △
 Fe₄N Fe₄N₁₋₂(C) ⊠

Элемент, его кристаллические решетки и строение внешних электронных оболочек

Нитриды элемента, их кристаллические решетки
 [] Фазы в стали не образуются (неустойчивы)

Рис. 29. Структура d-переходных металлов, а также карбидов и нитридов, образуемых ими в сталях (схема — обобщение литературных данных)

В зависимости от характера легирования атомы металла могут содержать два или несколько элементов. Так, в высокохромистых сталях содержание железа в карбиде может повышаться до 35%, т. е. часть атомов хрома замещается железом, при этом формула карбида будет $Fe_8Cr_{15}C_6$. При меньшем содержании хрома возможно образование карбида $Fe_{12}Cr_{11}C_6$. В общем виде такой карбид в сталях принято обозначать формулой $(Cr, Fe)_{23}C_6$ или $Me_{23}C_6$. В сталях с молибденом формула карбида будет $Fe_{20}Mo_2C_6$, а в сталях с несколькими легирующими элементами (Cr, Mo, W и др.) все они могут входить в состав карбида.

Железо широко замещает в этом карбиде хром, но так как размер атомов железа несколько меньше размера атомов хрома, то начиная с определенного момента (после замещения ~30% Cr) эти узлы становятся слишком просторными, и для устойчивости решетки необходимо присутствие крупных атомов W (или Mo). Атомы W(Mo) занимают также определенные позиции в решетке карбида $Me_{23}C_6$, поэтому их максимальное число в элементарной ячейке составляет 8 из 92 атомов металла. Дальнейшее увеличение при старении стали количества вольфрама и молибдена в выделяющейся фазе сверх этого предела приводит к переходу $Me_{23}C_6$ к Me_6C , как к следующему карбиду, способному вместить относительно большее количество Mo и W. Нитрид CrN образуется в сталях с азотом (аустенитные нержавеющие), имеет г.ц.к решетку типа NaCl, аналогичную решетке нитридов IV и V групп и соответственно подобные им свойства.

Карбид Me_6C не обозначен на рис. 29, как принадлежащий одному металлу, так как в него всегда входит несколько металлов, поэтому он является комплексным карбидом. Обычно карбид Me_6C образуется в высоколегированных быстрорежущих сталях с высоким содержанием молибдена и вольфрама. В сложнолегированных сталях атомы металла могут замещаться различными легирующими элементами (Me-W, Mo, Cr, Mn, Fe, Co и др.), поэтому они чаще обозначаются как Me_6C , а в более конкретных случаях, например, $(W, Mo, Fe)_6C$.

Карбиды железа относятся к наименее стойким по сравнению с карбидами легирующих элементов. Основным карбидом железа является цементит Fe_3C , промежуточным карбидом в сталях ϵ -карбид, а в некоторых высокоуглеродистых сплавах η - и χ -карбиды.

Цементит Fe_3C является основной структурной составляющей стали, образующейся при перлитном превращении, в процессе бейнитного распада, при отпуске мартенсита и других процессах. Цементит имеет сложную ромбическую решетку, элементарная ячейка которой содержит 96 атомов (Fe —72, C —24). Для структуры цементита характерна плотная упаковка атомов железа с расположенными в междоузлиях атомами углерода, по этому признаку структура может быть охарактеризована как близкая к структуре аустенита. Поэтому между Fe_3C и γ -железом имеется хорошее ориентационное и структурное соответствие. Хорошее сопряжение наблюдается также и для решеток Fe_3C и α -железа. При подавлении распада аустенита по диффузионному типу превращения из него сдвиговым путем образуется мартенсит. В случае распада последнего в нем легко зарождается цементит и можно отметить, что мартенсит является промежуточной фазой между аустенитом и цементитом.

Атомы железа в цементите могут замещаться атомами некоторых легирующих элементов. Так, неограниченно растворим в цементите марганец, при этом карбид будет иметь формулу $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$. Неограниченная растворимость марганца в цементите объясняется тем, что марганец образует карбид Mn_3C , подобный Fe_3C . Растворимость хрома в цементите составляет около 20 %. Легированный хромом карбид будет иметь формулу $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}$. Хром и марганец повышают устойчивость цементита в стали. Растворимость молибдена в цементите значительно меньше, так как более крупные атомы молибдена способны лишь к неустойчивому замещению атомов железа. В этом случае устойчивость цементита понижается. Такие легирующие элементы, как V, Nb, Ti, Zr, практически нерастворимы в цементите.

Образование цементита при распаде мартенсита (при содержании в последнем более 0,2 % C) часто происходит через промежуточный карбид железа, например ε -карбид. Его химическая формула однозначно не установлена (Fe_{2-3}C). ε -карбид имеет сложную гексагональную решетку, сопряженность которой с решёткой мартенсита лучше, чем у цементита. Поэтому реакция распада мартенсита на феррит и цементит, имеющая вид: $\alpha\text{-Fe}_{(M)} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_{(\Phi)} + \text{Fe}_3\text{C}$, идет с меньшими затратами энергии и меньшими искажениями матрицы при образовании промежуточного

ε -карбида: $\alpha\text{-Fe}_{(M)} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_{(\Phi)} + \varepsilon\text{-карбид} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_{(\Phi)} + \text{Fe}_3\text{C}$. Некоторые исследователи отмечают, что в высокоуглеродистых сталях ($C > 0,6\%$) вместо ε -карбида могут образовываться промежуточные карбиды: карбид железа (типа Fe_2C , ромбическая решетка) и χ (хи)-карбид (типа Fe_5C_2). При малом содержании углерода в твердом растворе ($C < 0,2\%$) образование промежуточных карбидов железа подавлено, так как весь углерод в мартенсите связан с дислокациями.

Карбиды марганца Mn_{23}C_6 , Mn_7C_3 , Mn_3C , как самостоятельные, в сталях практически никогда не образуются, так как их состав и кристаллические решетки подобны соответствующим карбидам хрома и железа, и они образуют с ними комплексный карбид, в состав которого входит марганец, например: $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_7\text{C}_3$, $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$.

Карбиды кобальта и никеля могут быть приготовлены лишь как синтетические соединения, они весьма неустойчивы, поэтому в стали никогда не встречаются; в сталях кобальт и никель относят к некарбидообразующим элементам.

Нитриды железа образуются в стали при легировании ее азотом, а также они могут выделяться в процессе старения обычной стали, содержащей лишь остаточный азот (обычно до 0,008—0,01 %). В стали могут образовываться в основном два типа нитридов — Fe_4N (γ' -фаза) и $\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{1-2}$ (α'' -фаза) .

Схема образования указанных нитридов и их кристаллическая структура представлены на рис. 33.

Азотистый аустенит ($\gamma\text{-N}$) имеет г. ц. к. решетку, атомы азота в которой распределяются в центре куба неупорядоченно вплоть до 12 % (ат.), что соответствует занятию примерно половины центров всех элементарных решеток. При медленном охлаждении из него может выделяться нитрид $\text{Fe}_4\text{N}(\gamma')$ имеющий аналогичную с аустенитом г. ц. к. структуру, но в которой атомы азота расположены упорядоченно. Азотистый мартенсит ($\alpha'\text{-N}$), образованный при закалке из аустенитного состояния, имеет структуру, подобную закаленной углеродистой стали, т. е. структура представляет объемноцентрированную тетрагональную решетку. Атомы азота расположены в ней упорядоченно на гранях тетрагональности. При отпуске такого мартенсита образуется нитрид $\text{Fe}_{16}\text{N}_{1-2}$ (α'') и получается феррит (α).

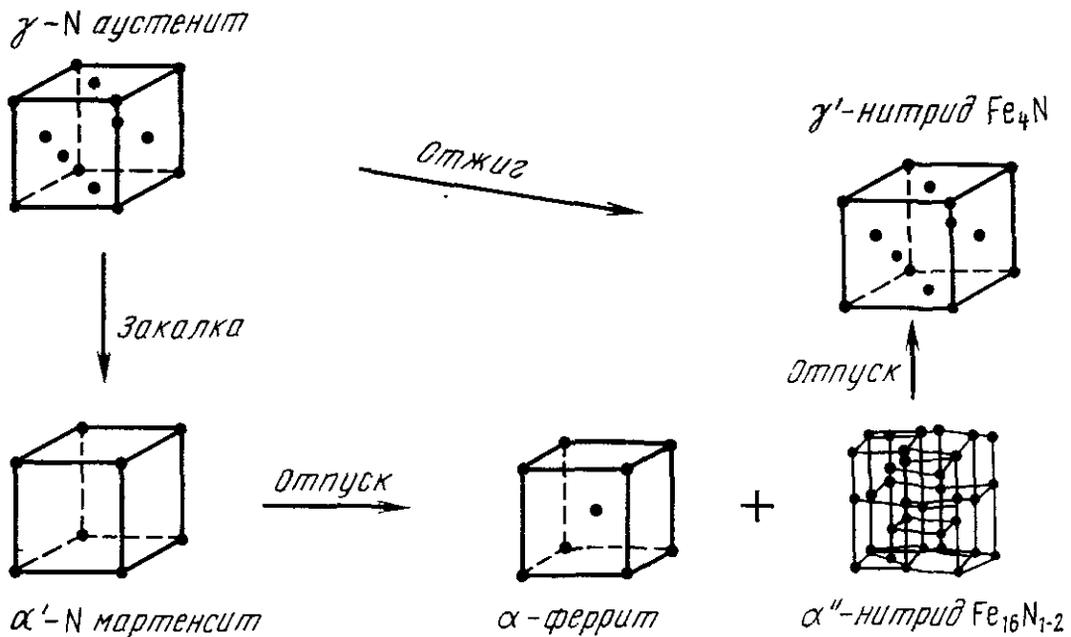


Рис. 33. Кристаллическая структура фаз и схема фазовых превращений при термической обработке в азотистых сталях.

Нитрид $Fe_{16}N_{1-2}$ (α'') имеет сложную элементарную ячейку, которая может быть представлена состоящей из восьми искаженных о. ц. к. ячеек исходного мартенсита или как псевдоаустенитная г. ц. к. структура (Х. Дж. Гольдшмидт). Эта фаза имеет широкую область гомогенности — от Fe_8N до $Fe_{16}N$. В основном старение стали вследствие образования нитридов обусловлено этим типом нитрида. В процессе длительных выдержек $Fe_{16}N_{1-2}$ превращается в Fe_4N .

При одновременном присутствии в стали азота и углерода возможно замещение части атомов углерода азотом в цементите.

Нитриды марганца подобны нитридам железа. Нитрид алюминия — один из наиболее стойких нитридов в стали.

Алюминий относится к непереходным металлам и его нитрид нельзя относить к фазам внедрения. Нитрид AlN имеет искаженную гексагональную решетку типа вюрцита и с другими нитридами не дает комплексных соединений в стали.

Введение алюминия в азотистую сталь предпочтительнее. По сравнению с другими нитридами нитрид алюминия будет образовываться до тех пор, пока для этих целей будет достаточно в стали алюминия.

ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ

Фазы, образующиеся в результате взаимодействия основного компонента сплава с легирующими элементами или легирующих элементов между собой, называются и н т е р - металлическими соединениями или интерметаллидами.

В настоящее время в сплавах обнаружено примерно 1300 интерметаллических соединений, которые кристаллизуются в 200 типов структур.

Отличительным признаков интерметаллических соединений является наличие у них новой кристаллической решетки, отличной от решеток, составляющих фазу компонентов.

Важно отметить, что структура, устойчивость, температурные и концентрационные области существования интерметаллидов определяются совокупным действием электронной структуры, электрохимического и размерного факторов.

Интерметаллиды оказывают определяющее влияние на упрочнение в аустенитных и мартенситностареющих сталях, многих жаропрочных сплавах на никелевой и кобальтовой основах, а также на свойства жаростойких защитных покрытий. В ряде жаропрочных сплавов содержание интерметаллических фаз может достигать 55—65%.

В перечисленных материалах различают следующие группы интерметаллических соединений: электронные соединения, σ -фазы, фазы Лавеса, геометрически плотноупакованные фазы.

Электронные соединения

Электронные соединения или фазы Юм-Розери имеют характерные для металлических элементов структуры типа о. ц. к., г. ц. к., г. п. у. В этих соединениях структура образующихся фаз в основном определяется электронной концентрацией, т. е. отношением числа валентных электронов к числу атомов в элементарной ячейке. При образовании этих соединений металлы переходных групп обнаруживают переменную валентность, что обусловлено перекрытием d- и s-уровней.

При отношении числа валентных электронов к числу атомов в решетке, равному $3/2$, интерметаллические соединения образуют β -фазы с о. ц. к. структурой или со сложной кубической решеткой. К ним относятся, например, алюминиды переходных металлов — FeAl, CoAl и NiAl и сплавы на их основе. Перечисленные интерметаллиды обладают металлическими свойствами, однако участие d-электронов в межатомной связи предопределяет появление ковалентной составляющей. Свойства интерметаллидов этого типа можно проиллюстрировать на примере моноалюминид никеля и твердых растворов на его основе. Моноалюминид никеля NiAl характеризуется высокой температурой плавления (1638°C), большой теплотой образования, высокой энергией упорядочения. Кристаллы обладают сильной анизотропией свойств и весьма хрупки.

Никельалюминиевые β -сплавы обладают высокими характеристиками прочности при повышенных температурах (до 900 - 1000°C), высокой стойкостью против окисления и газовой коррозии, малой диффузионной подвижностью атомов в решетке, обеспечивающей стабильность структуры до высоких температур. Эти свойства позволяют использовать эти соединения в качестве жаропрочных и жаростойких материалов и покрытий.

В промышленных сталях и сплавах, которые являются сложнелегированными многокомпонентными системами, интерметаллические соединения, особенно однопольные, могут образовывать широкие области твердых растворов, свойства которых могут значительно изменяться. Так, в сплавах Fe—Ni—Al имеется широкая область гомогенных β -фаз между двойными соединениями Fe—Al и NiAl.

При увеличении в электронных соединениях содержания многовалентного элемента происходит изменение симметрии решетки: при концентрации электронов на атом $21/13$ образуется структура γ -латуни, содержащая 27 деформированных о. ц. к. ячеек, а при концентрации $7/4$ — ϵ -латуни с гексагональной плотноупакованной структурой. Эти фазы встречаются в цветных и прецизионных сплавах.

Сигма-фазы

σ -фазы и родственные им соединения образуются переходными металлами и имеют тетрагональные или сложные ромбоэдрические элементарные ячейки, структура которых характеризуется наличием плотноупакованных слоев атомов, смещенных по отношению друг к другу и расположенных на относительно больших расстояниях.

Впервые σ -фаза типа FeCr была обнаружена в железохромистых сплавах как хрупкая составляющая. Она имеет тетрагональную решетку с элементарной ячейкой из 30 атомов, аналогичную решетке урана.

Как для электронных соединений, так и для σ -фаз невозможно установить определенный состав, поэтому существование этих фаз обычно связывают с определенными значениями электронной концентрации. Расчеты электронной концентрации с учетом s- и d-электронов дают 6,5—7,4 электронов/атом в большинстве известных σ -фаз (табл. 2), что позволяет считать эти фазы определенной группой электронных соединений. Установлено также, что σ -фазы образуются элементами при различии атомных радиусов R до 8 % (в системе Co—Mo—до 12 %).

Таблица 2. Характеристика σ -фаз некоторых систем (по данным разных авторов)

Система	Концентрация элементов, %	Число электронов/число атомов	RA/RB	c/a
Fe-Cr	51,0—56,5 Cr	7,0/7,1	1,01	1,462
Fe—V	35,0—57,0 V	6,9/7,3	1,06	1,453
Fe—Mo	47,0—50,0 Mo	7,0/7,1	—	—
Fe—Cr—Mo	40 Fe—40 Cr—	6,78/6,84	—	1,458
Mn—Cr	20 Mo	6,8/7,4	0,98	—
Co—V	19—24 Cr	7,17/7,23	1,08	1,455
Co—Mo	40—54 V	7,2/7,3	1,12	—
Co—Cr	59—61 Mo	6,7/7,2	1,02	—
Ni—V	56—61 Cr 55—65 V		1,08	1,465

Области существования σ -фаз по концентрации и по температурам зависят от положения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева: в системе Fe—Mo до 1400 °С, в Fe—Cr до 820°С, выше которых они растворяются в твердом растворе. В σ -фазах двухкомпонентных систем могут легко растворяться атомы других переходных элементов.

В промышленных сталях и сплавах встречаются как σ -фазы относительно простого состава (например, в сталях типа X25 σ -фаза типа FeCr), так и сложнолегированные композиции (например, в дисперсионно-твердеющих сложнолегированных сталях σ -фазы, содержащие Fe, Cr, Mo, Ni). В жаропрочных сплавах на никелевой основе σ -фазы имеют состав $(Cr, Mo)_x(Ni, Co)_y$, где x и y могут изменяться от 1 до 7.

Выделение σ -фазы происходит при длительных выдержках в интервале температур 500—900 °С и является причиной сильного охрупчивания сталей и сплавов, уменьшает их пластичность и прочность.

Возможность существования σ -фаз в двойных системах d-переходных металлов, по данным Д. Блума и Н. Гранта, следующая: Cr—Fe, Cr—Mn, Cr—Co; V—Mn, V—Fe, V—Co, V—Ni; Mo—Fe, Mo—Co.

Кинетика образования σ -фаз обычно описывается С-образной кривой (рис. 34), положение которой определяется составом сплава и его предысторией (литое или деформированное состояние, режим предварительной термической обработки, напряженное состояние и т. д.).

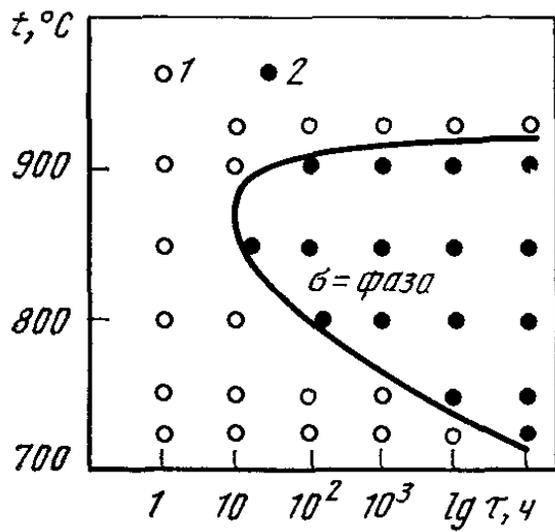


Рис. 34. Изотермическая диаграмма образования σ -фазы в жаропрочном сплаве на никелевой основе (Ч. Симс): 1 - σ -фаза отсутствует; 2 — σ -фаза выделяется

Вредное действие σ -фазы оказывает на жаропрочные сплавы. Из-за присутствия σ -фазы резко снижается длительная прочность, так как большие количества тугоплавких элементов-упрочнителей выводятся из матрицы сплава. Кроме того, разрушение при повышенных температурах происходит предпочтительно вдоль границ σ -фазы, которые служат источниками зарождения и распространения трещин, ведущих к хрупкому разрушению.

Кроме σ -фазы, в сталях и сплавах обнаружено много других подобных сложных фаз, существование которых также определяется в основном электронной концентрацией, т. е. отношением числа валентных электронов к числу атомов в ячейке. К ним относятся: μ , χ' -, P- и R-фазы. Указанные фазы были обнаружены во многих сложнелегированных сталях и сплавах. Во всех случаях присутствие их в структуре вредно сказывается на свойствах сплавов, поэтому при разработке новых сплавов проводят специальные исследования, чтобы исключить (или по крайней мере резко ограничить) возможность их образования в процессе производства или эксплуатации.

Фазы Лавеса

Интерметаллические соединения состава A_2B называют фазами Лавеса. Эти фазы обычно имеют кубическую или гексагональную структуру. Они могут образовываться компонентами, расположенными в любом месте периодической системы.

Исследование большого числа фаз Лавеса показало, что основным фактором, определяющим их образование, является соотношение атомных размеров компонентов. Несмотря на главную роль размерного фактора при образовании фаз Лавеса, важное значение в их стабильности играет электронная концентрация, которая определяет, какая из возможных структур образуется, а также каковы размеры их областей гомогенности, хотя последние, как правило, незначительны.

Наиболее часто образуются в сталях и сплавах следующие интерметаллические фазы Лавеса: Fe_2Al , Zr_2Al , Fe_2Mo , Co_2Ti , Ni_2Ta , $(\text{Fe}, \text{Si})_2\text{Mo}$, $\text{Fe}_2(\text{Ni}, \text{Nb})$ и др. Их присутствие часто сопровождается охрупчиванием при комнатной температуре, но менее опасно при повышенных температурах.

Более того, во многих теплостойких и жаропрочных сплавах удается использовать фазы Лавеса для упрочнения без существенного снижения вязкости и хрупкой прочности.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

ОБРАЗОВАНИЕ АУСТЕНИТА ПРИ НАГРЕВЕ

Процесс аустенитизации при нагреве легированных сталей состоит из полиморфного α — γ -превращения, растворения в аустените цементита и специальных карбидов, нитридов и интерметаллидов, рекристаллизации зерен аустенита.

1. Перекристаллизация стали

В. Д. Садовский с сотрудниками считают, что образование аустенита при нагреве может проходить по двум конкурирующим механизмам фазовых превращений: кристаллографически неупорядоченному и упорядоченному.

При *неупорядоченном механизме* образования аустенита полиморфное α — γ -превращение сопровождается перекристаллизацией, т. е. изменением величины и ориентации вновь образующихся зерен γ -фазы по отношению к исходной α -фазе. При *упорядоченном механизме* переход не сопровождается перекристаллизацией, которая протекает при более высоких температурах вследствие первичной рекристаллизации фазонаклепанного при сдвиговом превращении аустенита.

Главным фактором, определяющим возможность того или иного механизма перекристаллизации, является тип исходной структуры, а точнее ее кристаллографическая упорядоченность. При исходной неупорядоченной структуре (феррито-карбидная смесь — ФКС) имеет место только неупорядоченный механизм перекристаллизации. При исходной упорядоченной структуре (мартенсит, бейнит, видманштеттовский феррит) может наблюдаться тот или другой механизм перекристаллизации. В этом случае реализация одного из них будет определяться легированностью стали и скоростью нагрева.

Исходная неупорядоченная структура

В практике термической обработки конструкционных и инструментальных сталей наиболее часто нагреву для аустенитизации подвергается сталь, имеющая исходную кристаллографически неупорядоченную структуру феррито-карбидной смеси (феррито-перлитная, перлитная, перлитная с избыточными карбидами).

Схема неупорядоченного (нормального) механизма образования аустенита представлена на рис. 37.

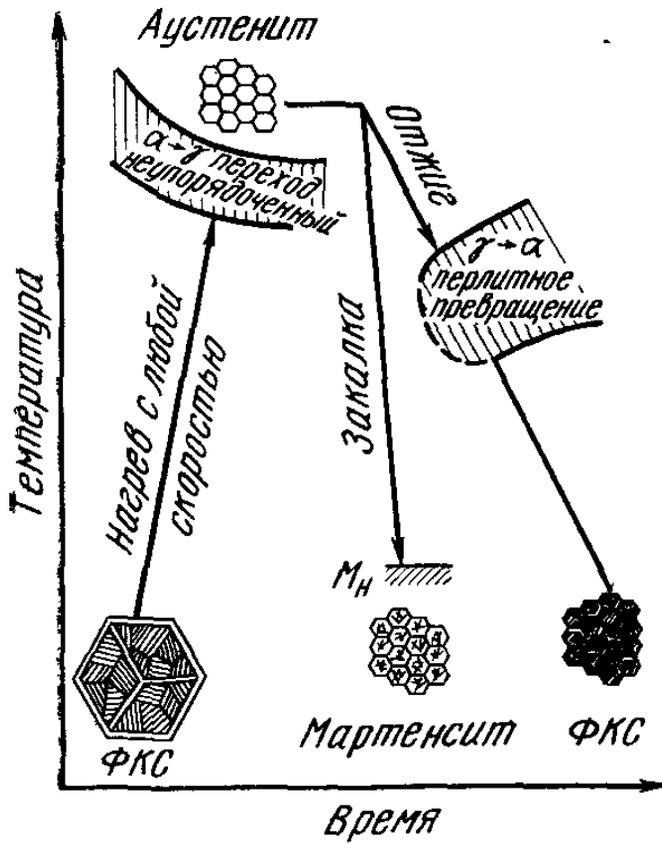


Рис. 37. Схема перекристаллизации стали с исходной неупорядоченной структурой при нагреве и охлаждении

При нагреве стали выше критических точек¹ происходит полиморфное превращение при этом зародыши аустенита всегда образуются по сдвиговому механизму, но этот процесс совпадает с рекристаллизацией наклепанного при фазовом превращении аустенита. Поэтому при переходе через критическую точку образуется мелкое зерно аустенита. Процессы фазового перехода и рекристаллизации при таком механизме совпадают. Дальнейший нагрев в аустенитной области будет приводить к росту зерна аустенита (собирающей рекристаллизации) .

¹ В легированной стали, которая, как минимум, составляет тройную систему, превращение двойного эвтектоида в аустенит происходит не при постоянной температуре, а в интервале температур. Поэтому значения критических точек следует рассматривать лишь как средние температуры начала и конца превращения, протекающего в определенном интервале температур.

Изменения размера зерна стали при описанном механизме перекристаллизации иллюстрируют структуры, приведенные на рис.38.

Необходимо отметить, что процесс фазовой перекристаллизации при неупорядоченной исходной структуре феррито-карбидной смеси в углеродистых и легированных сталях практически мало различается. Образовавшееся зерно аустенита во всех сталях мелкое. Правда, чем выше скорость нагрева, тем мельче получается зерно, так как скорость образования зародышей новой фазы возрастает быстрее, чем скорость их роста. Существенное различие, между углеродистой и легированной сталью проявляется при повышении температуры в аустенитной области, когда происходит рост зерен аустенита, их собирающая рекристаллизация.

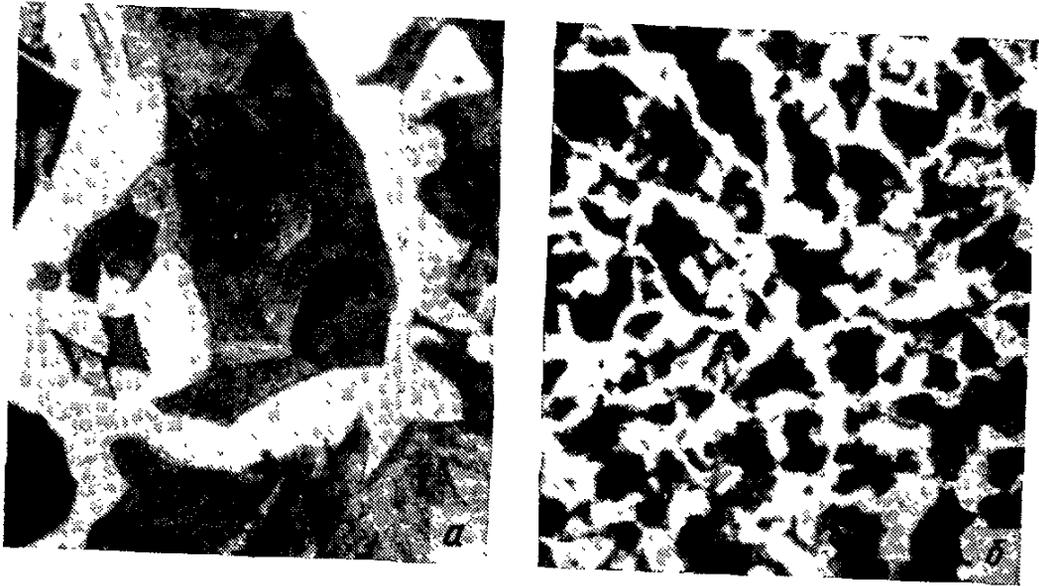


Рис. 38. Микроструктура стали 30ХГСА при неупорядоченном (нормальном) механизме перекристаллизации, х 200 (В. Д. Садовский):
а — исходная неупорядоченная крупнозернистая феррито-перлитная структура;
б — мелкозернистая феррито-перлитная структура после перекристаллизации с нагревом выше A_{c3} и охлаждения с печью

Исходная упорядоченная структура. Структурная наследственность в стали.

Рассматриваемый случай имеет особо важное значение для легированных сталей, так как иногда они подвергаются термической обработке, имея исходную крупнозернистую упорядоченную структуру (мартенсит и бейнит), полученную в результате подкалки при охлаждении проката, поковок, отливок, сварных соединений.

Нагрев стали с исходной структурой мартенсита или бейнита — нередкое явление также при повторной закалке перегретых легированных сталей. Механизм фазовой перекристаллизации при нагреве исходно упорядоченной структуры заметно сложнее, чем «нормальный» механизм перекристаллизации.

При определенных условиях сталь теряет способность к перекристаллизации при α — γ -превращении. Нагрев крупнозернистой упорядоченной структуры выше A_{c3} может вызвать образование зерен аустенита той же формы, размера и ориентации, что и исходное зерно стали, т. е. происходит восстановление исходного зерна. Такое явление называют структурной наследственностью в стали.

На рис. 39 приведены структуры, иллюстрирующие явление структурной наследственности в легированной стали. Исходное крупное зерно перегретой и закаленной стали (рис. 39, а) может сохраниться после повторной закалки от нормальной температуры $A_{c3} + (30—50^\circ)$, т.е. восстанавливается исходное зерно, а перекристаллизации стали не происходит (рис. 39, б). Такая картина наблюдается лишь при определенном легировании стали и скоростях повторного нагрева.

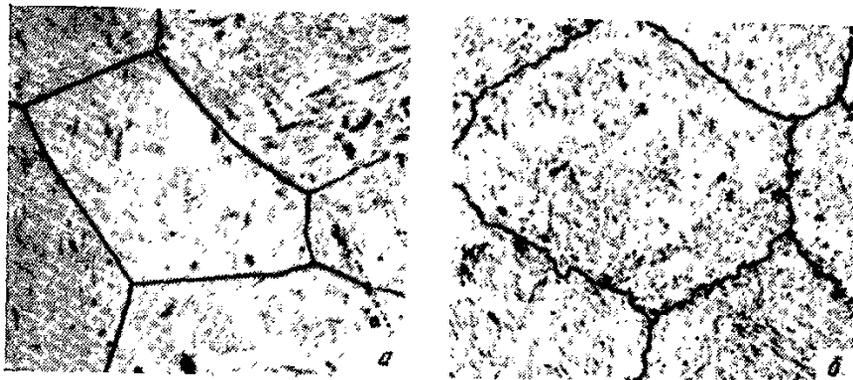


Рис. 39. Структурная наследственность в стали 37ХНЗТ, х 300
(В. Д. Садовский):

а — исходная упорядоченная структура — мартенсит; б —
восстановление
крупного зерна аустенита при медленном нагреве ($2^\circ\text{C}/\text{мин}$) выше A_{c3}

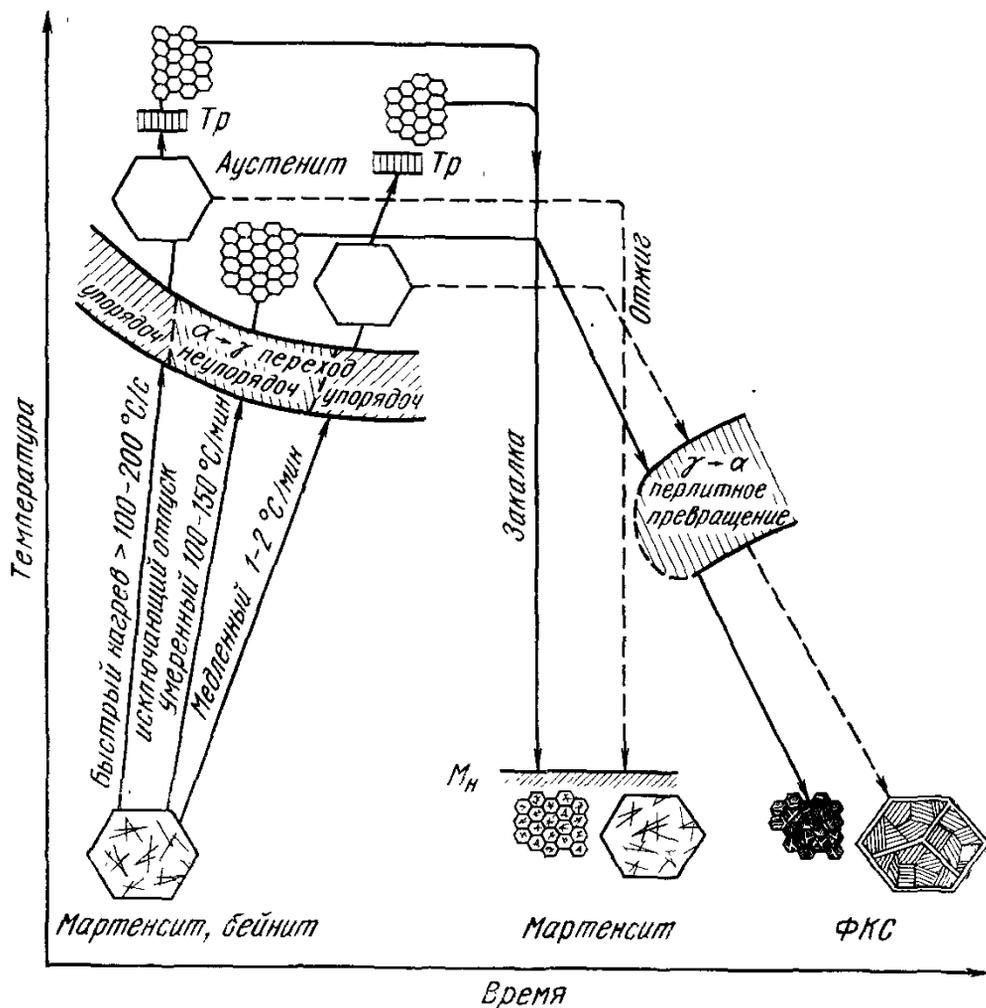
В зависимости от легирования и скорости нагрева можно сгруппировать стали по степени проявления структурной наследственности. Ниже по данным В. И. Зельдовича показано влияние легирования и скорости нагрева на проявление структурной наследственности (знак «плюс» означает проявление структурной наследственности, а «минус» — ее отсутствие) в стали:

	Быстрый нагрев	Умеренный нагрев	Медленный нагрев
Высоколегированные	+	+	+
Легированные	+	—	+
Низколегированные и углеродистые	—	—	—

Чем более легирована сталь, тем шире диапазон скоростей нагрева, при которых проявляется структурная наследственность в стали. Легирование влияет на критическую скорость нагрева, при которой наблюдается восстановление исходного крупного зерна при повторном нагреве выше A_{c3} и не происходит образования мелкозернистого аустенита. Для легированной стали на рис. 40 приведена схема, упрощенно показывающая процесс формирования зерна при нагреве и охлаждении стали с исходной упорядоченной структурой.

«При достаточно быстром (сотни градусов в секунду) нагреве закаленной и неотпущенной стали реализуется особый кристаллографически упорядоченный механизм образования аустенита, сходный с обратным мартенситным превращением в высоколегированных сплавах, в результате чего происходит восстановление зерна исходной структуры.

По мере уменьшения скорости нагрева все в большей степени получают развитие процессы отпуска и нормальный, контролируемый диффузией механизм образования аустенита, сопровождающийся измельчением зерна. При достаточно медленном (1—2 град/мин) нагреве многих сталей аустенит образуется также кристаллографически упорядоченным механизмом, в результате чего и при таком нагреве наблюдается восстановление зерна исходной структуры, т. е. резко выраженная структурная наследственность. Увеличение скорости нагрева ведет к нарушению упорядоченности в процессе формирования (роста) аустенитной структуры и измельчению зерна» (В. Д. Садовский). Образовавшийся при упорядоченном $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе аустенит фазово наклепан. С повышением температуры нагрева выше T_r происходит его рекристаллизация, и только тогда зерно аустенита измельчается.



Рис, 40. Схема перекристаллизации стали с исходной упорядоченной структурой при нагреве и охлаждении

При промежуточных умеренных скоростях нагрева (100—150°С/мин), когда успевает пройти полный распад мартенсита до начала α - γ -перехода, структурная наследственность стали не проявляется. При этом $\alpha \rightarrow \gamma$ -переход совпадает с рекристаллизацией и зерно сразу же получается мелким, т. е. реализуется нормальный неупорядоченный механизм перекристаллизации.

В работах Н. Н. Липчина с сотрудниками отмечается, что специальные карбиды хрома, молибдена, вольфрама, ванадия и титана, выделяясь при нагреве по границам мартенситных кристаллов, задерживают процесс рекристаллизации до температуры растворения карбидов в аустените.

Структурная наследственность хорошо проявляется в конструкционных сталях типа 30ХГСА, 37ХНЗА, 20Х2Н4А и т. п. Наиболее вероятно проявление структурной наследственности при термической обработке предварительно перегретых сталей, содержащих добавки сильных карбидообразующих элементов — титана, ванадия, ниобия. Однако необходимо оговориться, что не все легированные стали склонны к этому явлению при медленном нагреве. Быстрый нагрев, приводящий к структурной наследственности в конструкционных легированных сталях, может реализоваться на практике при электронагреве или нагреве тонких изделий в соляных ваннах с последующей кратковременной выдержкой. Следует подчеркнуть, что отпуск перед окончательным быстрым нагревом под закалку исключает проявление структурной наследственности. При медленном нагреве влияния предварительного отпуска, естественно, не наблюдается, так как он протекает в процессе самого нагрева под закалку.

В высоколегированных сталях (быстрорежущие, мартенситно-старяющие нержавеющие мартенситные стали и др.) структурная наследственность проявляется в широком диапазоне скоростей нагрева, т.е. не только при быстром и медленном нагреве, но и при промежуточных умеренных скоростях нагрева. Следовательно, в таких сталях структурная наследственность наблюдается в обычно принятых на практике условиях нагрева, так как восстановленное зерно аустенита длительное время не рекристаллизуется. Так, при повторном нагреве под закалку быстрорежущей стали независимо от скорости нагрева при аустенитизации происходит восстановление исходного зерна и наблюдается нафталинистый излом. В мартенситно-старяющих сталях восстановление крупного зерна происходит при обычной технологии их термической обработки.

Растворение карбидов и нитридов в аустените

Растворение карбонитридных фаз в аустените при термической обработке определяет многие свойства стали (устойчивость переохлажденного аустенита, прокаливаемость и закаливаемость, разупрочнение при отпуске, дисперсионное упрочнение и др.).

Растворение фаз, в частности карбидных и нитридных частиц, осуществляется путем перехода атомов из нестабильной фазы в стабильный при данной температуре твердый раствор — аустенит.

Температура растворения зависит не только от химической природы данной фазы, но и от состава стали. При этом невозможно указать конкретную температуру растворения карбида или нитрида безотносительно к составу стали. Находящиеся в аустените карбидо-, нитридообразующие элементы (марганец, хром, молибден и др.) уменьшают коэффициент термодинамической активности углерода и азота (см. рис. 28), что способствует переходу этих фаз в аустенит. Легирование стали некарбидообразующими элементами (кремнием, никелем, кобальтом) будет, наоборот, увеличивать коэффициент термодинамической активности углерода и азота, т. е. затруднять растворение карбидов и нитридов в аустените.

Необходимо подчеркнуть, что отмеченное влияние карбидообразующих элементов проявляется только в том случае, если они находятся в твердом растворе (аустените), а не в карбидной фазе. Поэтому при рассмотрении растворения того или иного карбида и нитрида следует учитывать, что раньше перейти в аустенит могут лишь менее сильные карбидо- или нитридообразователи. Так, при растворении в аустените карбида VC увеличивать его растворимость будут марганец и хром, карбиды которых растворились в аустените при более низкой температуре. Титан такого влияния на растворение карбида ванадия оказывать не будет, так как он находится в периодической таблице левее ванадия и, следовательно, его карбид TiC перейдет в аустенит при более высокой температуре, чем карбид VC.

По уравнению (17), определяющему термодинамические условия растворения специальных карбидов и нитридов в аустените, можно рассчитать растворимость карбидов и нитридов в сталях различного состава при любых температурах. Для этого необходимо знать значения стандартной свободной энергии образования карбидов и нитридов (см. табл. 1), а также коэффициенты термодинамической активности элементов в железе (см. гл. IV, п. 6).

По этим данным построена диаграмма растворимости карбида ванадия в аустените (рис. 41), по которой можно определить равновесные концентрации ванадия в аустените при разных температурах, если известно содержание углерода в аустените. На рис. 42 представлены данные по растворимости карбонитридов ванадия, ниобия, титана и нитрида алюминия в аустените (сталь 0,1 % С, 1,5 % Мп, 0,1 % Ме и 0,03 % N). Левая кривая для каждого элемента характеризует растворимость его карбида, правая — практически чистого нитрида. Заштрихованная область соответствует образованию комплексных соединений — карбонитридов. Для всех элементов (особенно титана) растворимость карбидов значительно больше, чем нитридов. Нитриды титана практически не растворяются в аустените при всех температурах. Трудно растворимы в аустените нитриды ниобия и алюминия. При реальных температурах нагрева под закалку растворяются карбонитриды ванадия.

Следует также отметить, что карбиды и нитриды хрома еще легче переходят в состав аустенита при более низких температурах, чем карбиды и нитриды ванадия. Большое влияние на растворимость карбидов в аустените оказывает углерод.

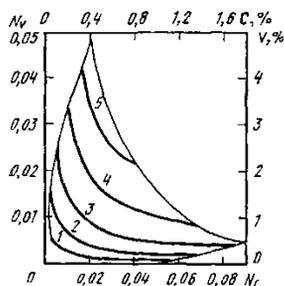


Рис. 41. Диаграмма растворимости карбида ванадия в аустените при разных температурах, С (М. А. Гервасьев, М. И. Гольдштейн): 1—900; 2—1000; 3—1100; 4—1200; 5—1300 Св и Сс — концентрации ванадия и углерода соответственно % (по массе); Nv и Nc ~ мольная доля ванадия и углерода соответственно.

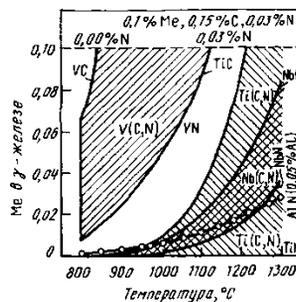


Рис. 42. Растворимость карбонитридов в аустените при разных температурах (М. И. Гольдштейн, В. В. Попов)

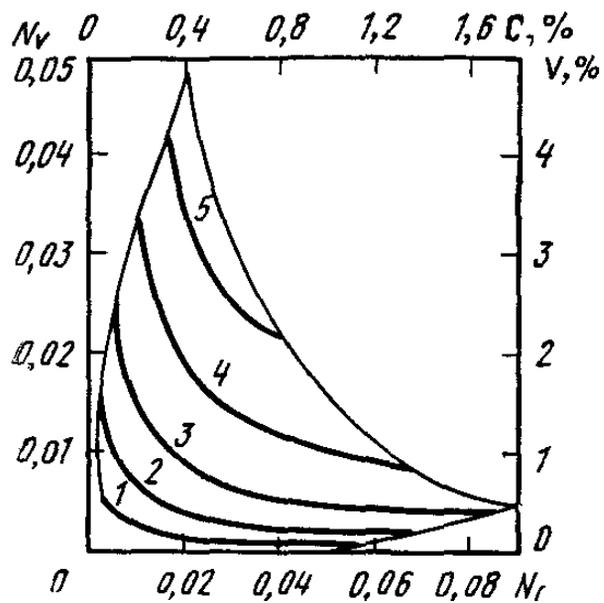


Рис. 41. Диаграмма растворимости карбида ванадия в аустените при разных температурах, С (М. А. Гервасьев, М. И. Гольдштейн): 1—900; 2—1000; 3—1100; 4—1200; 5—1300 C_v и C_c — концентрации ванадия и углерода соответственно % (по массе); N_v и N_c ~ мольная доля ванадия и углерода соответственно.

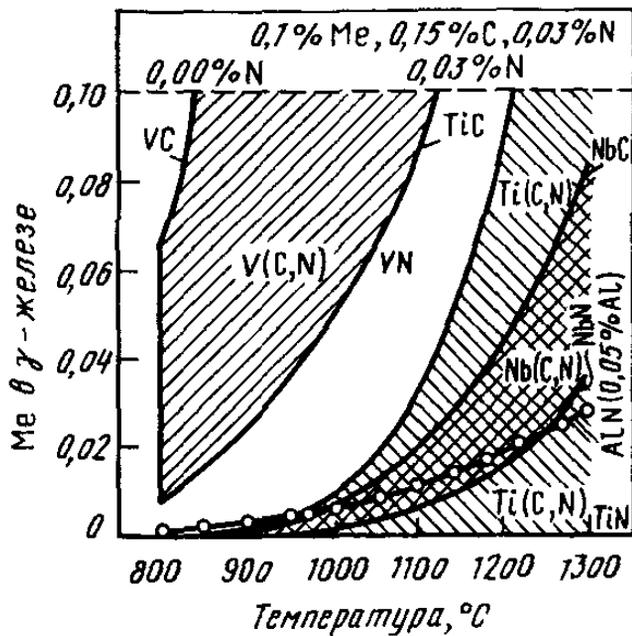


Рис. 42. Растворимость карбонитридов в аустените при разных температурах (М. И. Гольдштейн, В. В. Попов)

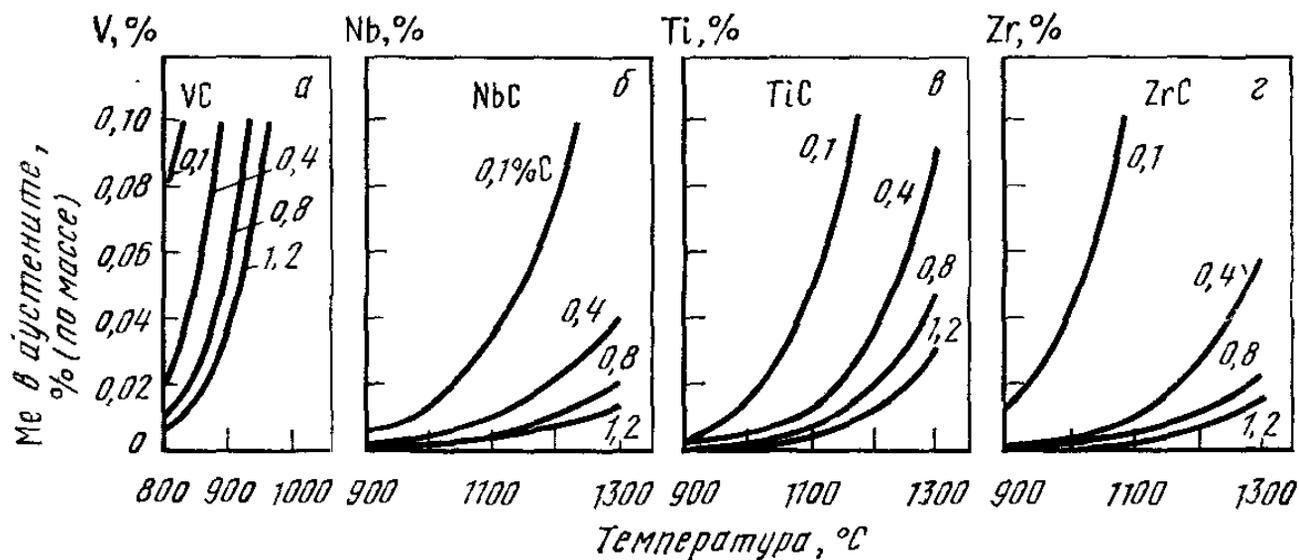


Рис. 43. Растворимость карбидов ванадия (а), ниобия (б), титана (а), циркония (г) в аустените при разных температурах в зависимости от содержания углерода (указано в % кривых) в стали (М. И. Гольдштейн, В. В. Попов)

На рис. 43 приведены такие данные для карбидов ванадия, ниобия, титана и циркония. Повышение температуры растворимости карбидов в аустените с увеличением содержания углерода обусловлено повышением активности углерода в аустените вследствие роста его концентрации в твердом растворе и увеличения коэффициента термодинамической активности.

3. Рост зерна аустенита

С повышением температуры и увеличением времени выдержки в аустенитной области происходит рост зерна аустенита.

Движущей силой собирательной рекристаллизации аустенита является стремление системы понизить поверхностную энергию путем уменьшения протяженности границ зерен. В подавляющем большинстве сталей необходимо получить мелкое зерно аустенита, так как чем меньше размер зерна, тем выше прочность, сопротивление хрупкому разрушению и ряд других свойств сталей. В некоторых сталях (например, в магнитномягких трансформаторных сталях) стремятся получить, наоборот, крупное зерно. Легирование существенно влияет на размер зерна аустенита.

Карбидо- и нитридообразующие элементы (Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Zr) тормозят рост зерна аустенита при нагреве, причем тем сильнее, чем более стойкую фазу образует элемент. Алюминий, связанный в нитрид, также сильно тормозит рост зерна. Такое влияние карбидо- или нитридообразующих элементов объясняется наличием нерастворенных в аустените дисперсных карбидов и нитридов, оказывающих барьерное действие на мигрирующую границу зерен.

Растворение и коагуляция дисперсных фаз в аустените устраняют или снимают эффект барьерного действия частиц.

Максимальный размер зерна аустенита d зависит от размера частиц и их количества (формула Зинера и Смита):

$$d = (4/3)(r/f), \quad (19)$$

где r — радиус частиц; f — их объемная доля.

Следовательно, чем больше объемная доля нерастворенных частиц сохраняется в стали при нагреве и меньше их размер, тем более мелкозернистым получается аустенит. Для получения мелкозернистой стали в широком диапазоне температур нагрева наиболее эффективно легирование стали двумя или более карбидо- или нитридообразующими элементами, имеющими различную температуру перехода соответствующих фаз в твердый раствор.

Рис. 44 иллюстрирует влияние труднорастворимых нитридов и карбидов на рост зерна аустенита стали типа 15Г2 (зерно выявлено методом вакуумного травления).

Необходимо отметить, что углерод, азот и алюминий, не связанные в карбиды и нитриды, а находящиеся в твердом растворе — аустените, способствуют росту его зерна. Также увеличивают склонность к росту зерна бор, марганец и кремний. Мнения о природе влияния перечисленных элементов на увеличение склонности к росту зерна противоречивы.

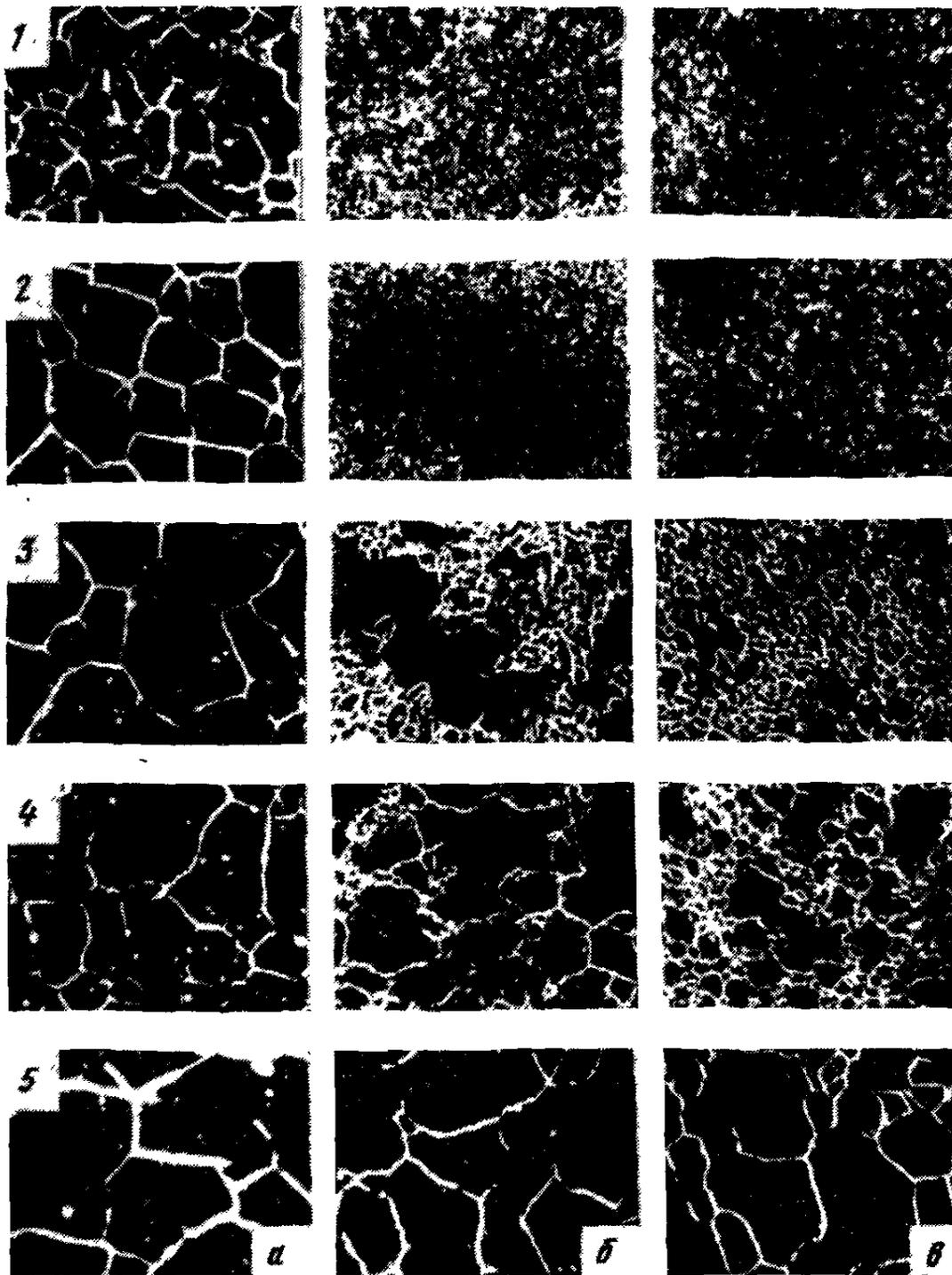


Рис. 44. Влияние карбонитридных фаз [а — нет; б — A1N; в — A1N; V(C, N)] на размер зерна аустенита стали типа 15Г2, X50 (Э. Э. Блюм, М. И. Гольдштейн).
 Температуры нагрева, °C: 7 — 980; 2—1050; 3—1100; 4—1150; 5—1200

Глава VIII

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО АУСТЕНИТА

При закалке, нормализации и отжиге происходит распад переохлажденного аустенита, при этом возможны три типа превращений: перлитное, промежуточное, мартенситное. Легирующие элементы существенно влияют на кинетику и механизм этих превращений.

В литературе встречаются различные термины для указанных превращений. Так, перлитное превращение также называют эвтектоидным, диффузионным превращением, распадом на феррито-карбидную смесь (ФКС), превращением по I ступени. Промежуточное превращение — бейнитным превращением по II ступени.

Влияние легирующих элементов на устойчивость переохлажденного аустенита

Как известно, устойчивость переохлажденного аустенита к распаду характеризуется диаграммами изотермического превращения аустенита. Изменение содержания углерода и легирование аустенита влияют на кинетику перлитного и промежуточного превращений и температуру мартенситного превращения.

Необходимо подчеркнуть, что составы аустенита и стали могут не совпадать, если легирующие элементы не полностью переведены в твердый раствор при аустенитизации. В этом случае нерастворенная часть легирующих элементов входит в состав карбидной (интерметаллидной) фазы, которая иначе влияет на устойчивость аустенита. Поэтому приведенные ниже данные о влиянии углерода и легирующих элементов относятся к случаю их растворения в аустените.

На рис. 45 приведены такие диаграммы для углеродистых сталей с разным содержанием углерода. Устойчивость аустенита характеризуется С-образными кривыми начала и конца превращений. В доэвтектоидных и заэвтектоидных сталях перлитному превращению предшествуют линии выделения избыточных фаз (феррита и цементита соответственно).

Некарбидообразующие элементы (Ni, Al, Si, Cu), принципиально не меняя вид С-кривой, смещают ее по температуре превращения и повышают устойчивость аустенита, т.е. увеличивают инкубационный период распада, сдвигая линии по диаграмме вправо. Исключение составляет кобальт, который уменьшает время до начала распада .

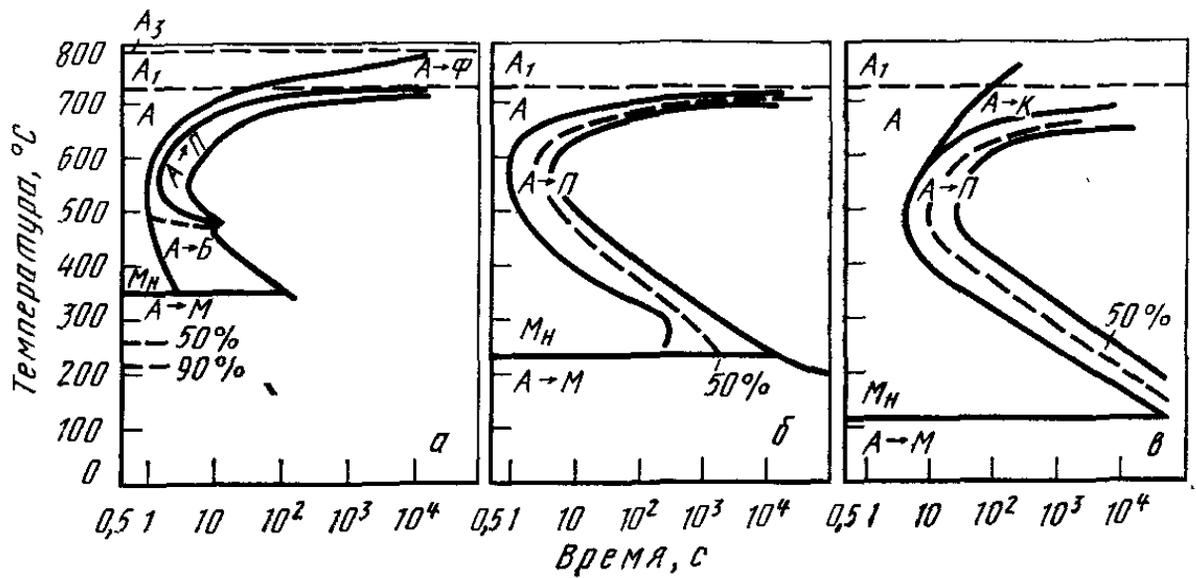


Рис. 45. Диаграммы изотермического распада аустенита в углеродистых сталях
 (А. А. Попов, Л. Е. Попова): а — доэвтектоидная сталь (0,45% С);
 б — эвтектоидная сталь (0,8% С); в — заэвтектоидная сталь (1,2 % С)

Карбидообразующие элементы (Cr, Mo, W, V) существенно изменяют вид диаграммы и кинетику превращения, обуславливая четкое разделение перлитного и бейнитного превращения с появлением области повышенной устойчивости аустенита между ними. На рис. 46 приведены данные по влиянию никеля и хрома как некарбидообразующего и карбидообразующего элементов на характер диаграммы изотермического распада аустенита.

Разделение перлитного и промежуточного превращений на диаграмме распада вообще свойственно легированным сталям при наличии в их составе нескольких легирующих элементов независимо от их карбидообразующей способности, хотя при наличии карбидообразователей эта особенность ярче проявляется.

Легирующие элементы по-разному влияют на перлитное, промежуточное и мартенситное превращения.

В перлитной области все легирующие элементы, за исключением кобальта, если они переведены в аустенит при нагреве, увеличивают устойчивость переохлажденного аустенита. Особенно эффективно увеличивают инкубационный период молибден и марганец, несколько слабее хром и никель.

Уменьшает его кобальт. В доэвтектидных сталях легирующие элементы могут по-разному влиять на выделение избыточного феррита и образование феррито-карбидной смеси. Так, кремний и алюминий ускоряют процесс образования избыточного феррита, но замедляют распад на феррито-карбидную смесь, а марганец и никель замедляют оба процесса. Увеличение содержания углерода существенно уменьшает скорость образования избыточного феррита в доэвтектидных сталях и повышает скорость образования избыточного карбида в заэвтектидных сталях, а скорость образования феррито-карбидной смеси максимальна при его концентрации, близкой к эвтектидной.

В промежуточной области наиболее эффективно увеличивают устойчивость аустенита углерод и азот. Легирующие элементы Mn, Cr, Ni, Mo, W и другие расширяют инкубационный период начала промежуточного превращения, но существенно в меньшей степени, чем они влияют на перлитное превращение. Как известно, промежуточное превращение в отличие от перлитного не завершается полным распадом аустенита, часть аустенита остается нераспавшейся.

Легирование увеличивает количество остаточного аустенита при бейнитном распаде. После легирования промежуточное превращение смещается в область более низких температур, в результате чего в высоколегированных сталях оно может совпадать с мартенситным превращением.

Влияние легирующих элементов на устойчивость аустенита не аддитивно, т. е. при наличии в аустените нескольких элементов их действие не суммируется, а может очень существенно изменяться. Так, наиболее сильный эффект повышения устойчивости аустенита наблюдается при таких композициях легирования, как Cr—Ni, Cr—Ni—Mo, Cr—Mn, Cr—Mn—V и др., причем соотношение легирующих элементов должно быть примерно Ni:Cr \approx 2:3, а Mn:Cr \approx 1,5:2.

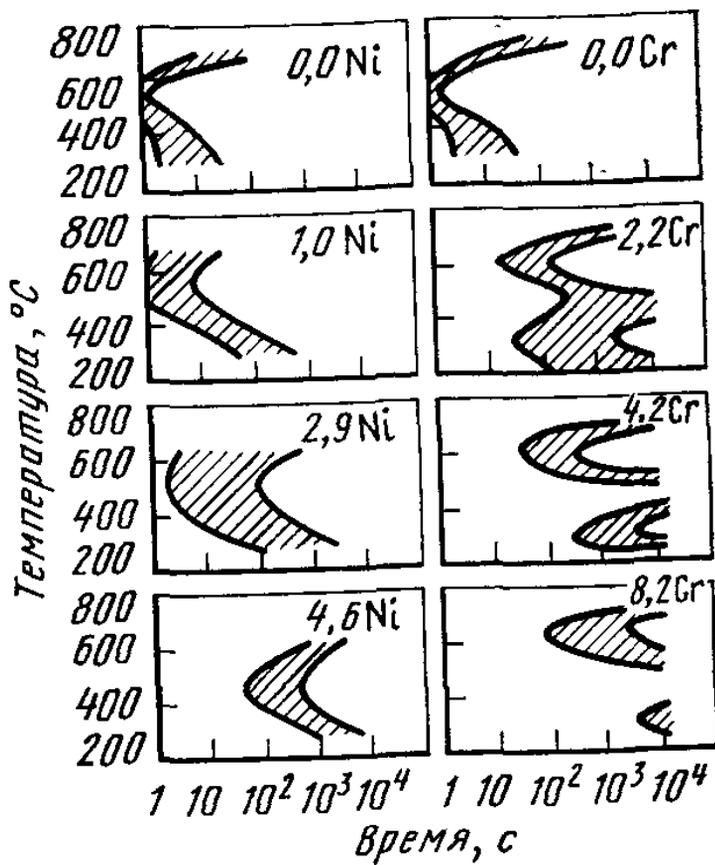


Рис. 46. Влияние никеля и хрома на характер диаграмм изотермического распада аустенита стали с 0,5 % С (В. И. Зюзин)

Необходимо также отметить, что легирование может влиять на устойчивость переохлажденного аустенита косвенно, в результате изменения размера зерна, размера и количества нерастворенной карбидной фазы, состава и дисперсности неметаллических включений и других факторов. Все они могут заметно влиять на распад аустенита в перлитной области, но практически не влияют на промежуточное превращение и температурный интервал мартенситного превращения. Так, перлитное превращение ускоряется за счет нерастворившихся в аустените карбидов, некоторых дисперсных неметаллических включений, уменьшения размера зерна.

Легирующие элементы оказывают также сильное влияние на температуру начала мартенситного превращения Mn (рис. 47).

Наиболее сильно понижает Mn марганец, несколько слабее действуют хром, ванадий, никель, молибден. Медь и кремний в количествах, применяемых в стали, мало влияют на положение мартенситной точки. Кобальт и алюминий повышают мартенситную точку. Углерод и азот сильно снижают температуру мартенситного превращения. Поскольку от положения температурного интервала мартенситного превращения аустенита по отношению к комнатной температуре зависит количество остаточного аустенита в стали, то элементы, понижающие температуру мартенситного превращения (C, Mn, Cr, Ni, Mo и др.), будут увеличивать количество остаточного аустенита после закалки, а Si и Co, наоборот, уменьшать его.

Влияние легирующих элементов до пределов их содержания в большинстве низколегированных и легированных сталей на температуру начала мартенситного превращения Мн может быть просуммировано. Хорошее совпадение с экспериментом дает формула А. А. Попова:

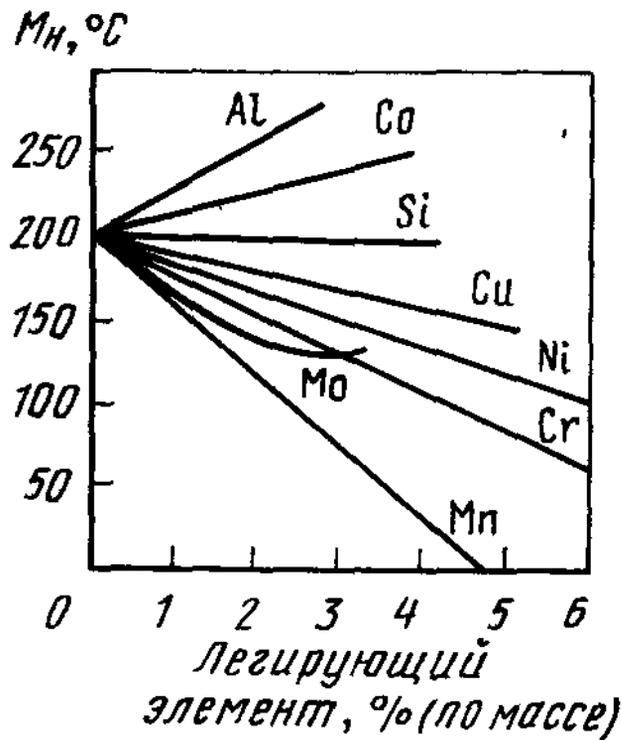
$$M_H = 520 - 320(\%C) - 45(\%Mn) - 30(\%Cr) - 20(\%Ni + \%Mo) - 5(\%Si + \%Cu) \quad (20)$$


Рис. 47. Влияние содержания легирующих элементов на температуру начала мартенситного превращения Мн стали с 0,9 % С (В. И. Зюзин, В. Д. Садовский, С. И. Баранчук)

Диаграммы распада переохлажденного аустенита

Наиболее полной характеристикой превращений аустенита при охлаждении для каждой стали являются изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита.

Изотермические диаграммы характеризуют кинетику распада аустенита при постоянной температуре переохлаждения. Такие диаграммы наглядны для сравнительной оценки разных сталей, а также для выявления роли легирования и других факторов (температуры нагрева, размера зерна, пластической деформации и т. п.) на кинетику распада переохлажденного аустенита.

Термокинетические диаграммы характеризуют кинетику распада аустенита при непрерывном охлаждении. Эти диаграммы менее наглядны, но имеют большое практическое значение, так как при термической обработке распад аустенита происходит при непрерывном изменении температуры, а не в изотермических условиях. Если известны скорости охлаждения в разных сечениях реальных изделий, то, нанося соответствующие кривые скоростей охлаждения на термокинетическую диаграмму, можно определить температуру превращения аустенита и оценить получаемую при этом структуру.

На рис. 48 сопоставлены изотермическая и термокинетическая диаграммы распада переохлажденного аустенита легированной стали. Термокинетическая диаграмма может быть построена как экспериментально, так и расчетными методами на основании изотермических диаграмм.

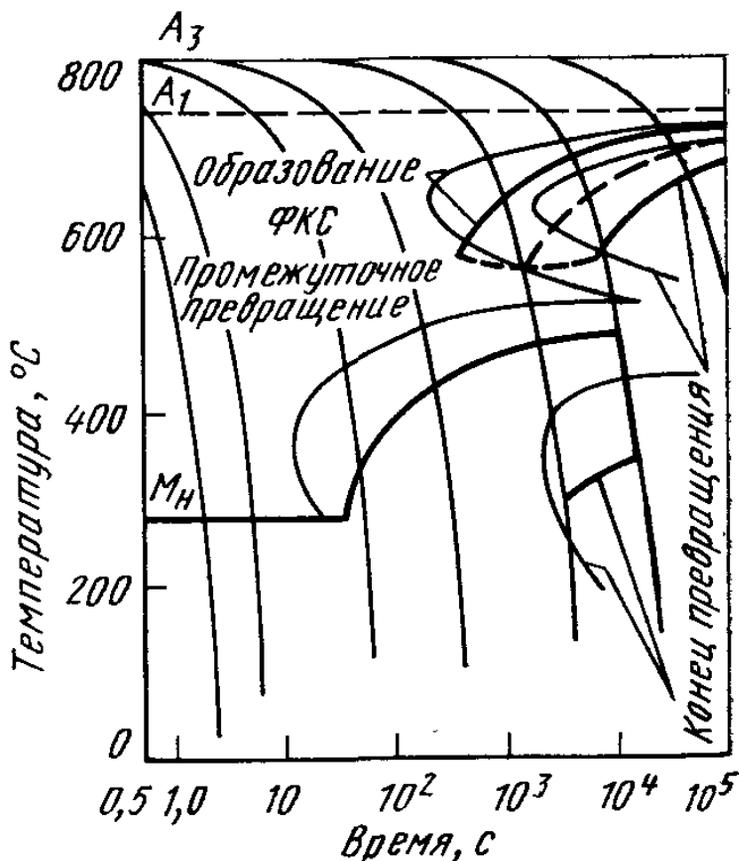


Рис. 48. Диаграмма изотермического (тонкие линии) и термокинетического (толстые линии) распада переохлажденного аустенита (А. А. Попов, Л. Е. Попова)

Сравнение расположения линий распада аустенита на обеих диаграммах показывает, что соответствующие линии на термокинетической диаграмме находятся правее и ниже тех же линий изотермической диаграммы. Следовательно, то же превращение при непрерывном охлаждении протекает при более низкой температуре и через большее время, чем при изотермическом распаде аустенита.

Кинетика превращений аустенита, т. е. вид диаграммы распада, зависит от множества факторов и прежде всего от химического состава аустенита.

В зависимости от легирования сталей можно выделить шесть основных разновидностей диаграмм изотермического распада переохлажденного аустенита и соответствующие им термокинетические диаграммы (рис. 49). Для углеродистых, а также некоторых низколегированных сталей, содержащих в основном некарбидообразующие элементы — никель, кремний, медь (рис. 49,а), изотермический распад аустенита характеризуется С-образными кривыми с одним максимумом.

Перлитное и промежуточное превращения не разделены. При непрерывном охлаждении такой стали в зависимости от скорости охлаждения могут быть получены три типа структур: мартенсита (скорость охлаждения выше критической), мартенсита и феррито-карбидной смеси (ФКС) и только ФКС.

Для легированных сталей, содержащих карбидообразующие элементы — хром, молибден, вольфрам, ванадий и др. (рис. 49, б, г), диаграммы распада имеют две четко разделенные между собой области перлитного и промежуточного превращений, для каждой из которых характерны свои С-образные кривые. При содержании углерода до 0,4—0,5 % в конструкционных сталях (например, 2QX2H4A, 45XН2МФА, 30XГСА, 38XМЮА и др.) превращение по I ступени сдвинуто вправо по отношению к превращению по II ступени (рис. 49,б), а при большем содержании углерода (инструментальные стали типа 7X3, ШX15, 9X и т. п.), наоборот, I ступень лежит левее II ступени (рис. 49, г).

Для хромоникельмолибденовых и хромоникельвольфрамовых сталей, (например, 12X2H4A, 18X2H4MA, 25X2 H4MA и др.) с содержанием углерода в пределах 0,15—0,25 % С (рис. 49, в) характерна весьма высокая устойчивость переохлажденного аустенита в перлитной области и малая устойчивость его в бейнитной области, вследствие чего I ступень на диаграмме распада аустенита отсутствует.

В высоколегированных хромистых сталях типа 30X13, 40X13, 20X17 и др. (рис. 49,5) промежуточное превращение может быть сильно заторможено и сдвинуто в область температур мартенситного превращения, вследствие чего на диаграммах распада аустенита имеется лишь перлитное превращение, а промежуточное отсутствует.

В сталях аустенитного класса, а именно высоколегированных сталях типа 37X12H8Г8МФБ (ЭИ487), 45X14H14B2M (ЭИ69) (рис. 49, е), благодаря высокому содержанию хрома, никеля, марганца и углерода температура начала мартенситного превращения лежит ниже комнатной, а распада аустенита по I и II ступеням практически не наблюдается. Из-за повышенного содержания углерода в аустените этих сталей при переохлаждении возможно образование избыточных специальных карбидов.

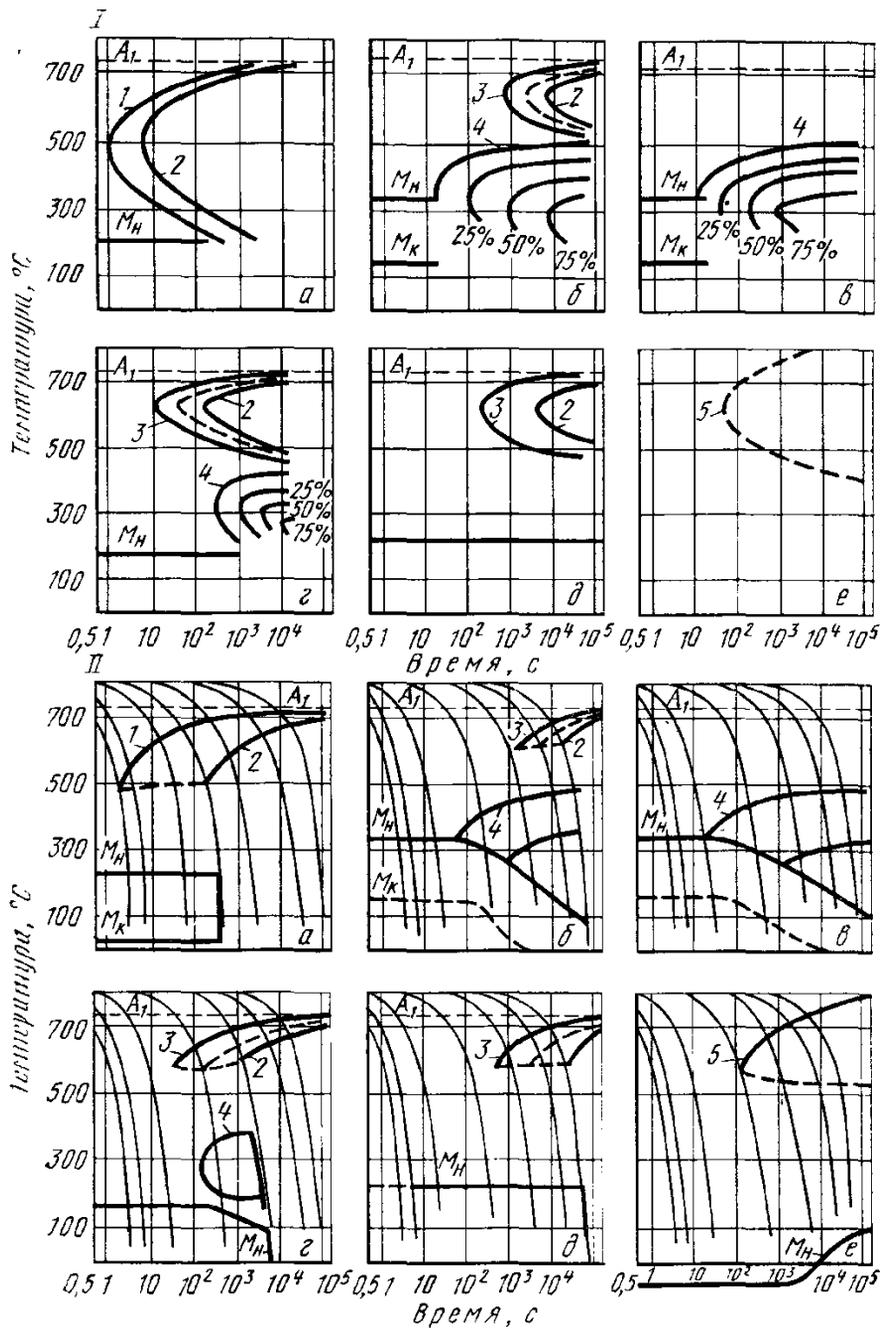


Рис. 49. Основные разновидности диаграмм (I — изотермические, II — термокинетические) распада переохлажденного аустенита (А. А. Попов, Л. Е. Попова).

а — углеродистые и низколегированные стали, не содержащие карбидообразующих элементов; б — легированные стали (до 0,4—0,5% С), содержащие карбидообразующие элементы; в — легированные хромом, никелем, молибденом (вольфрамом) стали с низким содержанием углерода (до 0,2—0,25%); г — легированные стали, содержащие карбидообразующие элементы (свыше 0,4—0,5% С); д — высоколегированные стали с высоким содержанием хрома; е — высоколегированные аустенитные стали, / — начало превращения; 2 — конец превращения; 3 — начало образования ФКС; 4 — начало образования продуктов промежуточного превращения; 5 — начало выделения карбидов

Необходимо отметить, что указанное разделение диаграмм в известной мере является условным, так как они не охватывают всего многообразия изотермических и термокинетических диаграмм распада переохлажденного аустенита.

3. Перлитное превращение

В легированных сталях перлитное превращение состоит из собственно полиморфного г. ц. к. - о. ц. к. перехода, диффузионного перераспределения углерода и легирующих элементов, в результате чего образуются специальные карбиды и феррито-цементитная смесь (перлит).

От того, какие легирующие элементы и в каком количестве находятся в исходном γ -твердом растворе, зависит скорость отдельных звеньев перлитного превращения, а следовательно, и кинетика его в целом.

Полиморфный $\gamma \rightarrow \alpha$ - переход в железе при малом переохлаждении аустенита (в районе температур I ступени) происходит путем неупорядоченного смещения атомов в отличие от мартенситного (при большем переохлаждении), носящего сдвиговый упорядоченный характер. Легирование существенно влияет на скорость этого превращения: оно сильно замедляется в случае одновременного легирования железа хромом и никелем и в еще большей степени при дополнительном введении молибдена.

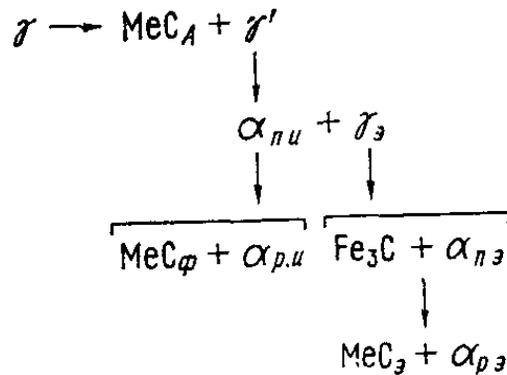
По данным Р. И. Энтина, замедление $\gamma \rightarrow \alpha$ - перехода под влиянием легирования обусловлено повышением энергии активации процесса самодиффузии железа и, следовательно, усилением межатомного взаимодействия в легированном γ -твердом растворе.

Карбидообразование при перлитном превращении в стали является следствием перераспределения углерода и легирующих элементов между образующимися фазами: ферритом и карбидами. При наличии в составе стали карбидообразующих элементов могут возникать специальные карбиды, кроме цементита.

Специальные карбиды при наличии в составе растворенных сильных карбидообразующих элементов (ниобия, ванадия, хрома и др.) образуются в переохлажденном аустените до начала $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения; в избыточном феррите (в эвтектоидной и заэвтектоидной стали эта стадия отсутствует); в феррите эвтектоида (перлита). На каждой стадии получают специальные карбиды, тип которых зависит от состава аустенита.

Если в состав стали входят карбидообразующие элементы IV и V групп V, Nb, Ti, Zr и при аустенитизации они переходят в твердый раствор, то на всех стадиях образуется карбид одного типа — MeC (VC, NbC, TiC, ZrC).

Схема распада аустенита и процесса карбидообразования при перлитном превращении в сталях с ванадием, ниобием, титаном и цирконием имеет вид.



где γ —переохлажденный исходный аустенит; MeC_A —карбид, выделившийся в аустените; γ' — аустенит после выделения карбида; $\alpha_{\text{п.и}}$ — пересыщенный карбидообразующим элементом и углеродом избыточный феррит; $\alpha_{\text{р.и}}$ — равновесный избыточный феррит; $\text{MeC}_{\text{ф}}$ — карбид, выделившийся в избыточном феррите; $\gamma_{\text{э}}$ — аустенит эвтектоидного состава; Fe_3C — цементит эвтектоида (перлита); $\alpha_{\text{п.э}}$ — пересыщенный феррит эвтектоида (перлита); $\alpha_{\text{р.э}}$ —равновесный феррит эвтектоида; $\text{MeC}_{\text{э}}$ —карбид, выделившийся в феррите эвтектоида.

Образование карбида в переохлажденном аустените до начала $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения (MeC_a) объясняется уменьшением растворимости в аустените карбидообразующего элемента и углерода при понижении температуры.

Из схемы видно, что после полиморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода образующийся феррит (как избыточный, так и эвтектоида) сначала пересыщен карбидообразующим элементом и углеродом, затем из него образуется карбид, после чего феррит по состоянию становится близким к равновесному; этот процесс длится несколько секунд.

Карбиды, выделившиеся на разных стадиях (MeC_a - MeC_f и MeC_3), имеют разную форму и характер расположения (рис. 50). Карбиды, выделившиеся в переохлажденном аустените (рис. 50, а), располагаются по границам зерен аустенита (*III* на рисунке 50, а) и по дефектам кристаллического строения, например, дислокациям, дефектам упаковки и т. п. в объеме аустенитного зерна. Карбиды, выделившиеся в избыточном феррите (рис. 50, б), могут быть непрерывными и прерывистыми (*I,п*). Непрерывные выделения возникают внутри зерна феррита, а вблизи границы зерен может быть зона, свободная от выделений.

Прерывистые или нитевидные выделения образуются от мигрировавшей внутрь аустенита границы ферритного зерна. Они возникают при превращениях, имеется граница раздела между двумя фазами с большими углами разориентировки, когда скорость миграции границы соизмерима со скоростью диффузии элементов, входящих в состав нитевидного карбида. Из перечисленных элементов IV и V групп прерывистые выделения обнаружены при формировании карбида ванадия. Карбиды, образовавшиеся из феррита эвтектоида (рис. 50, в), располагаются между пластинами цементита.

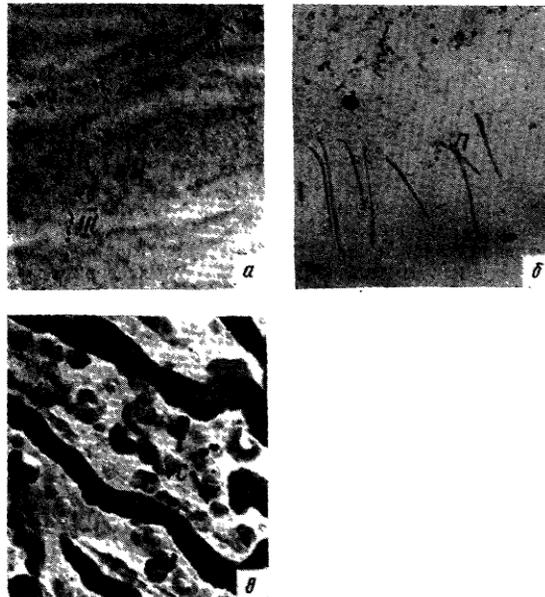


Рис. Выделения карбида ванадия при диффузионном γ — α -превращении. $\times 20\ 000$ (М.И. Гольдштейн, Э.Л. Колосова, Г.Д. Суслопаров): а - в переохлаждённом аустените; б - в избыточном феррите; в - феррите эвтектоиде.

Форма непрерывных выделений одного и того же карбида, возникших на первых этапах распада в аустените и феррите, разная и определяется ориентационным соотношением кристаллических решеток матрицы и карбида.

Карбиды типа MeC образуются непосредственно из пересыщенного твердого раствора независимо от цементита при содержании в стали $<0,1\%$, V, Nb, Ti; в цементите эти элементы практически не растворяются.

В сталях, содержащих карбидообразующие элементы VI группы (Cr, Mo, W), процесс карбидообразования усложняется. Элементы этой группы в зависимости от содержания легирующего элемента в аустените могут образовывать несколько типов карбидов (см. гл. V. п. 3). В сталях с хромом — легированный цементит $(Fe, Cr)_3C$ и специальные карбиды $(Fe, Cr)_7C_3$ и $(Fe, Cr)_{23}C_6$; в сталях с молибденом (вольфрамом) — карбиды $(Fe, Mo)_{23}C_6$, MoC , Mo_2C , $(Fe, Mo)_6C$ (аналогичные карбиды образует вольфрам).

В хромистых сталях наряду с механизмом зарождения карбидов непосредственно в твердом растворе возможно образование карбидов по механизму «на месте» (*in situ*), при этом новый карбид зарождается из ранее образовавшегося карбида того же элемента, но имеет строение другого типа.

Некарбидообразующие элементы (Ni, Co, Si) непосредственного участия в процессах образования специальных карбидов не принимают. Как правило, они входят в состав цементита в количестве, равном их среднему содержанию в стали. Косвенное влияние их может состоять в воздействии на термодинамическую активность других элементов, т. е. на процесс их перераспределения при карбидообразовании. Перераспределение элементов при образовании специальных карбидов контролируется диффузионной подвижностью элементов. Все карбидообразующие элементы имеют коэффициент диффузии в аустените на 4—5 порядков ниже, чем у углерода. Влияние легирования на диффузию углерода относительно невелико. Поэтому можно полагать, что процесс карбидообразования лимитируется подвижностью карбидообразующих элементов. С понижением температуры превращения их подвижность становится малой и процесс образования специальных карбидов ниже 600—500 °C не идет. При более низких температурах развивается промежуточное превращение.

Зарождение зерен феррита и перлитных колоний при диффузионном $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении происходит в пределах одного аустенитного зерна. **Как правило, средний диаметр ферритных зерен (d_α) меньше аустенитного (d_γ).** Отношение $d_\gamma / d_\alpha = K$ характеризует это различие, а K^3 показывает число зерен феррита, образующихся из одного аустенитного зерна. Ниже по данным М. А. Штремеля, В. М. Лизунова, В. В. Шкатова приведено соотношение между исходным аустенитным d_γ и образующимся при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении ферритным d_α зерном стали 08пс

d_γ мкм	9 – 11	≤ 33	80 – 100
K	1 – 2	2 – 2,5	4,1 – 5,6
K^3	1 – 4	8 – 16	70 – 175

Столь существенное изменение значений K и K^3 в зависимости от исходного размера аустенитного зерна свидетельствует о разных механизмах зарождения ферритных зерен. В сталях, легированных сильными карбидообразующими элементами — ванадием, ниобием, титаном, размер зерен аустенита стабилизируется в узких пределах (до 30— 35 мкм). В случае последующего его охлаждения наблюдается один механизм выделения феррита, при этом K и K^3 изменяются в очень узких пределах ($K= 1,6 + 2,0$ и $K^3=4,0+8,0$).

Таким образом, перлитное превращение в легированных сталях контролируется скоростью полиморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения и скоростью диффузионного перераспределения легирующих компонентов между исходным твердым раствором и образующимися фазами, т. е. процессом формирования специальных карбидов.

Образование специальных карбидов при диффузионном $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении существенно влияет на свойства сталей со структурой феррито-карбидной смеси, которая свойственна большому кругу конструкционных сталей в горячекатаном состоянии, а также после закалки в центре крупных поковок и отливок.

4. Промежуточное превращение

Промежуточное (бейнитное) превращение по своим признакам — кинетике и механизму — носит черты как диффузионного, так и бездиффузионного превращения. Специфика промежуточного превращения в том, что оно развивается при температурах, когда скорость диффузии металлических атомов железа и легирующих элементов крайне низкая, а скорость диффузии углерода еще значительна.

Промежуточное превращение в легированных сталях состоит из диффузионного перераспределения углерода в аустените, бездиффузионного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода и карбидообразования.

До сих пор нет единого мнения относительно того, какой из процессов промежуточного превращения является ведущим.

Кинетика промежуточного превращения характеризуется рядом особенностей. К ним относится наличие инкубационного периода, неполное превращение аустенита в изотермических условиях и сохранение некоторого количества остаточного аустенита.

При разделении перлитного и промежуточного превращений в легированных сталях можно установить верхнюю температурную границу промежуточного превращения — температуру $B_n(bs)$ -

Легирование влияет на кинетику промежуточного превращения, хотя и в меньшей степени, чем на перлитное превращение. Так, в некоторых легированных сталях торможение изотермического превращения происходит во всем интервале промежуточного превращения, а в других — лишь при температурах верхней части этой области. В сталях, легированных 2 % Si или Cr, превращение аустенита останавливается по достижении определенного предела даже при самых низких температурах промежуточного превращения.

При легировании сталей никелем или марганцем торможение превращения характерно лишь при высоких температурах промежуточного превращения, при более низких температурах аустенит превращается полностью.

На рис. 51 показано влияние легирующих элементов на продолжительность инкубационного периода, температуру минимальной устойчивости аустенита и максимальную скорость превращения в промежуточной области для высокоуглеродистых сталей с 1,0 % C. Как видно, марганец и хром существенно влияют на кинетику промежуточного превращения, увеличивая продолжительность инкубационного периода и понижая температуру минимальной устойчивости аустенита и максимальную скорость превращения.

В углеродистых и некоторых низколегированных сталях в области повышенных температур на промежуточное превращение может накладываться перлитное превращение. При температурах ниже M_n в некоторых сталях после окончания мартенситного превращения может происходить промежуточное превращение остаточного аустенита (рис. 52). Промежуточное превращение в легированных сталях начинается с перераспределения углерода в аустените, идущего диффузионным путем. При этом в участках аустенита, обедненных углеродом, происходит мартенситное бездиффузионное $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение. Подобный процесс обусловлен повышением мартенситной точки при понижении содержания углерода. Чем выше температура промежуточного превращения, тем выше должна быть мартенситная точка в участках аустенита, претерпевающих $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение, т. е. тем ниже содержание углерода в этих участках.

Чем выше температура промежуточного превращения, тем выше содержание углерода в остаточном аустените. Содержание углерода в α -фазе, наоборот, растет с понижением температуры промежуточного превращения. Различное влияние температуры промежуточного превращения на содержание углерода в γ - и α - фазах обуславливает и разный характер карбидообразования при промежуточном превращении. При высоких температурах промежуточного превращения происходит выделение карбидов из γ - фазы, а при низких — из пересыщенной α -фазы, причем при высоких температурах из аустенита выделяется карбид цементного типа.

Возможность выделения карбидной фазы из обогащенного углеродом аустенита при промежуточном превращении возрастает по мере повышения содержания углерода в стали, а также при легировании в последовательности: кремний, марганец, хром, никель.

Кремний и алюминий способствуют максимальному насыщению остаточного аустенита углеродом. Так, в сталях с 0,3—0,6 % С содержание углерода в остаточном аустените при промежуточном превращении может возрасти в 2—3 раза.

В высокоуглеродистых легированных сталях выделение карбидов из аустенита может происходить уже на начальных стадиях промежуточного превращения, поэтому период решетки остаточного аустенита интенсивно уменьшается.

Микроструктура продуктов промежуточного превращения — бейнит. Различают **верхний бейнит, имеющий перистое строение, и нижний бейнит, характеризующийся наличием игольчатого строения.** Структура нижнего бейнита подобна структуре низкоотпущенного мартенсита. В низкоуглеродистых легированных сталях при высоких температурах промежуточного превращения возможно образование так называемых зернистых структур.

Для промежуточного бейнитного превращения характерно образование микрорельефа на полированной поверхности образца подобно рельефу при образовании мартенсита.

Изучение микроструктур промежуточного превращения осложнено высокой дисперсностью продуктов превращения, а также протеканием вторичных процессов — таких, как распад пересыщенного α -твердого раствора, карбидные превращения и др.

Структура бейнита хорошо разрешается только при больших увеличениях при использовании электронного микроскопа. Типичные структуры верхнего и нижнего бейнита приведены на рис. 53. Если в верхнем бейните карбиды цементитного типа могут выделяться между ферритными пластинами, то в нижнем бейните, где диффузия углерода идет медленнее, углерод выделяется *in situ* в виде карбидов внутри ферритных игл. Карбиды выстраиваются в более или менее правильный ряд в направлении, находящемся под углом приблизительно 60° к оси ферритных игл, внутри которых они находятся.

Механические свойства продуктов промежуточного превращения существенно зависят от их структур. Как правило, верхний бейнит имеет неблагоприятное сочетание механических свойств, низкое сопротивление хрупкому разрушению. Нижний бейнит имеет хороший комплекс механических свойств, в ряде случаев превышающий свойства тех же сталей, обработанных путем закалки и отпуска на ту же прочность.

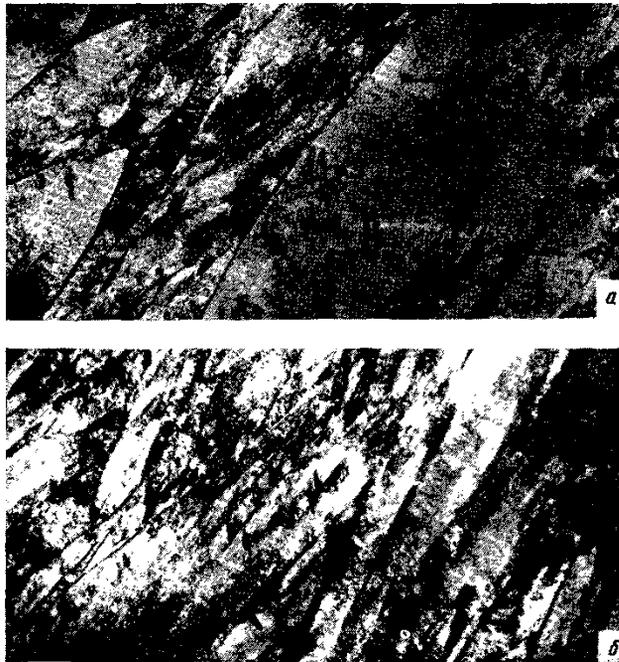


Рис. 53. Структура бейнита стали 38XМЮА (А. Ю. Калетин).
а — верхний, X18 000; б — нижний x 15 000

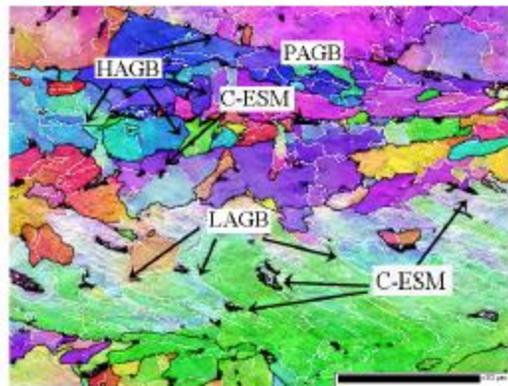
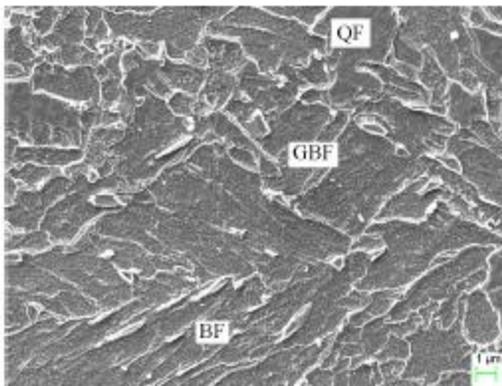
Разработаны бейнитные стали, в которых промежуточное превращение имеет малый инкубационный период, а условия охлаждения обеспечивают подавление выделения доэвтектоидного феррита.

Ultra-low carbon bainitic steels

A good combination of strength, toughness and weldability as well as microstructural stability can be reached in very low-C steels with QF dominated microstructures.

This type of microstructural concept has been successfully utilized in an industrial scale production of a 500 MPa heavy gauge offshore steel (PC F500 W).

Supplied in 2005 in a Russian jack-up **offshore platform** project Arktichskaya 100



C= 0.024%

5. Мартенситное превращение

Мартенситное превращение в легированных сталях и сплавах развивается при низких температурах и больших степенях переохлаждения относительно равновесной температуры начала $\gamma \rightarrow \alpha$ - перехода. При температурах мартенситного превращения полностью подавлены диффузионные перемещения как металлических атомов железа и легирующих элементов, так и металлоидных атомов углерода и азота, поэтому по своему механизму мартенситное превращение в сталях и сплавах является бездиффузионным.

Мартенситное превращение может протекать в углеродсодержащих легированных сталях, безуглеродистых легированных сталях, а также бинарных сплавах железо — легирующий элемент. В результате мартенситного превращения обычно образуется пересыщенный твердый раствор на основе α -железа, причем в углеродсодержащих сталях твердый раствор пересыщен в основном углеродом, а в безуглеродистых легированных сталях — легирующими элементами. Содержание углерода и легирующих элементов в мартенсите такое же, как и в исходном аустените.

В углеродистых сталях наблюдается тетрагональность решетки мартенсита вследствие пересыщения твердого раствора углеродом. Степень тетрагональности решетки мартенсита — отношение c/a — определяется содержанием в нем углерода: $c/a=1 + \gamma p$, где p — содержание углерода, % (по массе); $\gamma = -0,046 + 0,001$ коэффициент.

Кинетика мартенситного превращения в большинстве углеродистых, а также легированных конструкционных и инструментальных сталях носит атермический характер.

Типичная кривая атермического мартенситного превращения приведена на рис. 54.

Как правило, атермическое мартенситное превращение происходит в сталях, мартенситная точка M_n которых лежит выше комнатной температуры.

Разновидностью атермического мартенситного превращения является взрывное мартенситное превращение, при котором некоторое количество мартенсита образуется мгновенно при температуре M_n . Взрывное мартенситное превращение наблюдается в железоникелевых сплавах и сталях с мартенситной точкой ниже комнатной температуры.

В сталях с атермической кинетикой мартенситного превращения наблюдается явление стабилизации аустенита. Если при закалке стали сделать промежуточную выдержку в мартенситном интервале температур, то общее количество мартенсита будет меньше, а количество остаточного аустенита больше, чем в случае непрерывного охлаждения до точки M_k , при этом с увеличением продолжительности выдержки это различие будет расти. После изотермической выдержки в мартенситном интервале образование мартенсита при последующем охлаждении начинается не при этой температуре, а при более низкой, причем чем меньше температура промежуточной выдержки, тем ниже температура, начиная с которой вновь начинается образование мартенсита. Явление стабилизации аустенита может оказаться и при охлаждении стали с непрерывными, но разными скоростями. Так, в легированных сталях мартенситного класса, закаливаемых на воздухе, количество остаточного аустенита намного больше, чем в этих же сталях после закалки в масле или в воде. При этом вследствие того, что углерод является элементом, наиболее сильно понижающим мартенситные точки, в высокоуглеродистых сталях после замедленного охлаждения (например, при ступенчатой закалке) содержание остаточного аустенита может превышать 20 %

В сплавах на основе Fe—Cг—Ni и Fe—Ni—Mn, имеющих мартенситную точку ниже комнатной температуры, мартенситное превращение может быть полностью подавлено быстрым охлаждением до температуры жидкого азота ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Мартенситное превращение в таких сплавах идет при нагреве до более высоких температур и носит изотермический характер. Изотермическое мартенситное превращение в этих сплавах может протекать и при ступенчатом охлаждении с изотермическими остановками. Наиболее полно изотермическое мартенситное превращение исследовано в безуглеродистых сплавах железа с 23 % Ni и 3—4 % Mn (Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова).

На рис. 55 приведены C-образные диаграммы изотермического мартенситного превращения в таком сплаве. Эта диаграмма внешне подобна диаграмме изотермического превращения аустенита в перлитной области. Однако **в отличие от диффузионного перлитного превращения аустенита мартенситное превращение в изотермических условиях никогда не идет до конца.**

Хотя атермическая и изотермическая кинетика образования мартенсита внешне существенно различна, принципиальной разницы между ними нет. В некоторых сплавах наблюдается совмещение обеих кинетик мартенситного превращения, например взрывное атермическое образование мартенсита при определенной температуре и дополнительное образование некоторого количества мартенсита уже по изотермической кинетике при последующей выдержке.

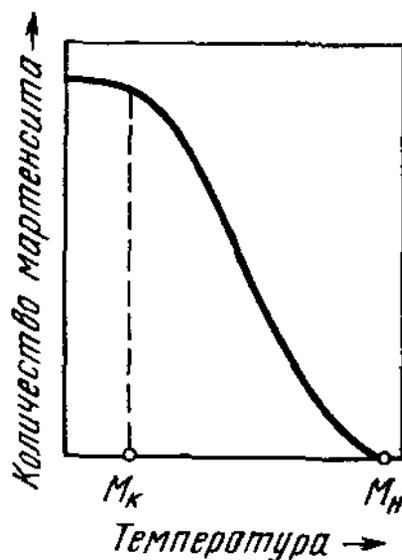


Рис. 54. Мартенситная кривая при атермическом характере превращения

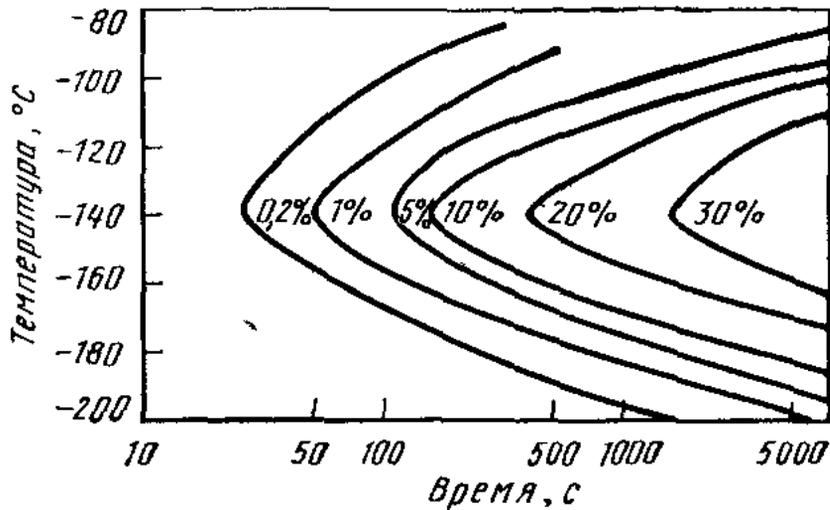


Рис. 55. Кривые изотермического мартенситного превращения в сплаве с 23,2 % Ni и 3,62 % Mn. Первые ощутимые следы мартенсита (0,2 % М)

Влияние различного рода воздействий на аустенит может в значительной степени влиять на кинетику мартенситного превращения.

Деформация аустенита при температурах выше M_n может приводить к образованию мартенсита как в упругой, так и в пластической области. Мартенсит, образующийся при деформации в упругой области, называют мартенситом напряжения, а мартенсит, получающийся под действием пластической деформации,— мартенситом деформации. В отличие от них мартенсит, образующийся при охлаждении в мартенситном интервале температур, называется мартенситом охлаждения.

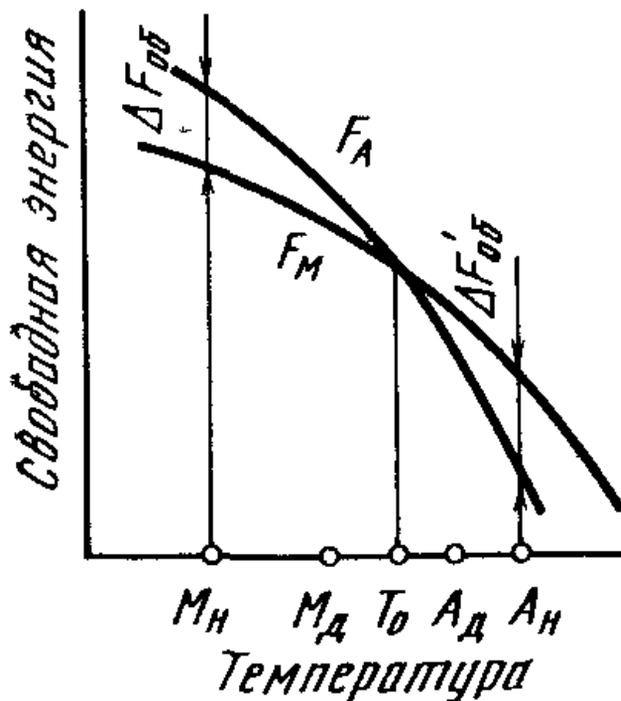


Рис. 56. Влияние температуры на изменение свободной энергии аустенита и мартенсита

Верхней температурной границей образования мартенсита при пластической деформации является точка M_d , выше которой мартенсит не образуется при любых степенях деформации. Температура M_d всегда лежит ниже точки T_0 , отвечающей равенству свободных энергий аустенита и мартенсита (рис. 56).

Аустенит, в котором при пластической деформации наблюдается $\gamma \rightarrow \alpha$ переход, часто называют метастабильным (по отношению к пластической деформации) аустенитом.

При пластической деформации легированных марганцевых, хромомарганцевых и хромоникелевых сталей может наблюдаться мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$, при котором образуется промежуточный ε -мартенсит с гексагональной плотноупакованной решеткой, который затем может переходить в α -мартенсит с о. ц. к. решеткой. Такое превращение наблюдается в тех случаях, когда сплавы имеют низкую энергию дефектов упаковки с сильным расщеплением дислокаций, которые являются зародышами образования ε -фазы с гексагональной решеткой. Влияние пластической деформации аустенита на последующее мартенситное превращение ниже точки M_n зависит от степени деформации. *Небольшая пластическая деформация может инициировать мартенситное превращение, наоборот, большая степень деформации приводит к торможению мартенситного превращения как при непрерывном охлаждении, так и изотермическом.*

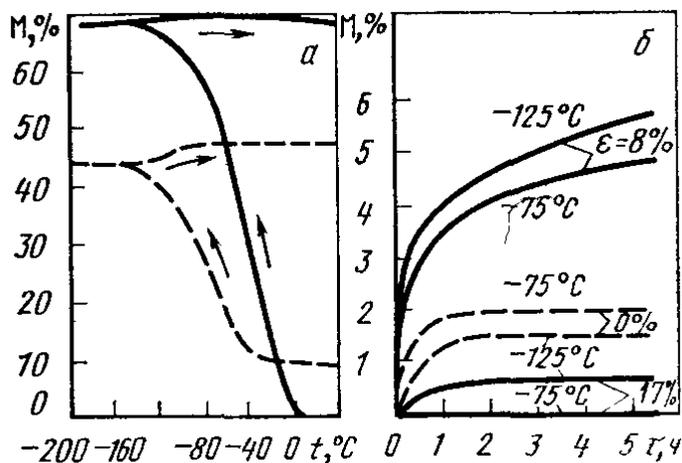


Рис. 57. Влияние пластической деформации на образование мартенсита при непрерывном охлаждении (а) и в изотермических условиях (б): п — сталь с 1,1% С и 2,7% Мп; б — сплав Х17Н9 (Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова)

На рис. 57 показано влияние большой пластической деформации (30 %) аустенита на образование мартенсита при охлаждении в стали с 1,1 % С и 2,7 % Мп, а также при изотермических выдержках в сплаве типа Х17Н9. 30%-ная пластическая деформация, хотя и вызвала образование мартенсита порядка 10 %, уменьшила общее количество мартенсита, полученное при непрерывном охлаждении, от 70 (без деформации) до 48 % (после деформации). Пластическая деформация на 8 % вызвала увеличение количества мартенсита, полученного в сплаве типа Х17Н9 при изотермических выдержках, тогда как деформация на 17 % уже значительно подавляет изотермическое мартенситное превращение.

Сложное влияние пластической деформации аустенита на мартенситное превращение объясняется, с одной стороны, увеличением числа дефектов кристаллического строения и появлением локальных напряжений, способствующих мартенситному превращению, а с другой стороны, изменением структуры аустенита, затрудняющей когерентное образование и рост мартенситной фазы.

Мартенситное превращение в значительной степени может быть подавлено при фазовом наклепе, возникающем при $\alpha \leftrightarrow \gamma$ переходах в случае циклического нагрева и охлаждения.

Механизм мартенситного превращения заключается в закономерной скачкообразной перестройке гранецентрированной решетки аустенита в объемноцентрированную решетку мартенсита. При этом перемещения соседних атомов не превышают межатомных расстояний. Между решетками аустенита и мартенсита существуют определенные ориентационные соотношения.

Структура кристаллов мартенсита зависит от температуры мартенситного превращения, т. е. положения точки Мн. При низких температурах мартенситного превращения (высокоуглеродистые стали, легированные железоникелевые сплавы с содержанием никеля примерно 30 % и др.) образуется пластинчатый (игольчатый) мартенсит, имеющий форму пластины или линзы. Пластинчатые кристаллы мартенсита имеют двойникованное строение. В средней части такой линзы есть так называемый мидриб, представляющий собой область параллельных двойниковых прослоек. Однако полностью двойникованное строение пластинчатые кристаллы мартенсита имеют только при очень низких температурах образования (например, сплав 25Н32, Мн=-150°С). В большинстве случаев кристаллы пластинчатого мартенсита двойникованы лишь частично в мидрибе, а в периферийных зонах не содержат двойников. Плотность дислокаций в периферийных зонах мартенситного кристалла относительно невелика (10^9 — 10^{10} , см⁻²), она сравнима с плотностью дислокаций после пластической деформации на 15—30%.

Первичные кристаллы пластинчатого мартенсита растут в пределах исходного аустенитного зерна и, таким образом, длина их определяется размером аустенитных зерен. Вторичные кристаллы мартенсита растут в аустенитном зерне, разделенном первичными кристаллами на более мелкие участки.

В большинстве легированных конструкционных, а также углеродистых сталей при содержании менее 0,6 % C образуется пакетный мартенсит, иногда называемый реечным или массивным.

Пакетный мартенсит состоит из тонких параллельных мартенситных пластин, образующих пакет, имеющий приблизительно одинаковые линейные размеры по всем направлениям. Толщина пластин в пакете для углеродистых и никелевых сталей колеблется от 0,25 до 2,25 мкм. Соотношение размеров пластины составляет 1 : 7 : 30. Пластины в пакете разделяются малоугловыми границами.

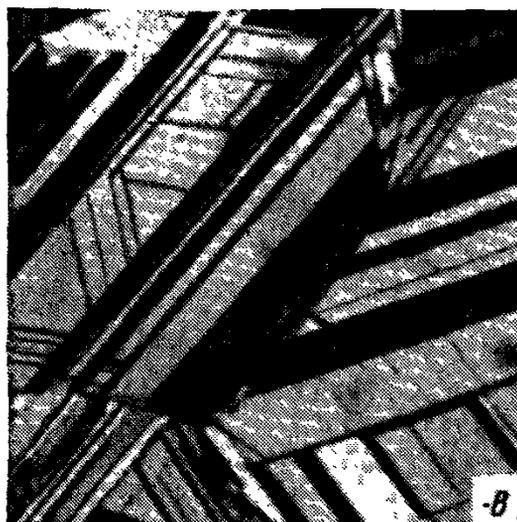
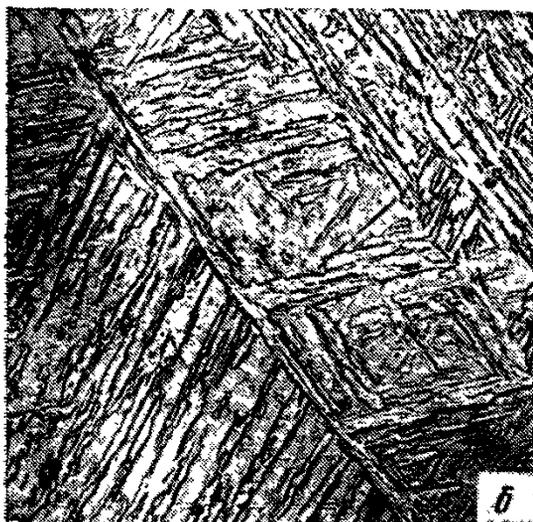


Рис. 58. Микроструктура мартенсита:
а — пластинчатый; б — пакетный; в — ϵ -мартенсит, сталь Г20

Плотность дислокаций в пластине пакетного мартенсита весьма высока (10^{11} — 10^{12} , см⁻²). Пакетный мартенсит может быть частично двойникован, однако в меньшей степени, чем пластинчатый (игольчатый) мартенсит. Двойники в пакетном мартенсите образуются при более низких температурах мартенситного превращения, т. е. вблизи точки M_s .

В хромоникелевых, марганцевых, хромомарганцевых и других легированных сталях с низкой энергией дефектов упаковки формируется гексагональный ϵ -мартенсит, имеющий вид пластин, параллельных плоскостям $\{111\}_\gamma \parallel \{011\}_\epsilon$. В некоторых легированных сталях наблюдается смесь из ϵ - и α -мартенсита. Пример микроструктуры пластинчатого и пакетного мартенсита, а также ϵ -мартенсита приведен на рис. 58.

По мнению некоторых ученых, в формировании пластинчатого мартенсита определяющую роль играет дополнительная (аккомодирующая) деформация двойникованием, а реального — скольжением. При понижении температура сопротивление скольжению растет в большей степени, чем сопротивление двойникованию, поэтому при низких температурах мартенситного превращения формируется двойникованный мартенсит, а при более высоких — пакетный. В легированных сплавах по мере понижения мартенситной точки морфология мартенсита меняется от пластинчатого к пакетному.

Ниже по данным Крауса и Мадера показано влияние состава сплава на морфологию мартенсита (границы образования пакетного и пластинчатого мартенсита), цифрами указано содержание второго компонента, %.

Система	Fe — С	Fe — N	Fe — Ni	Fe — Cr
Пакетный М	>0,6	>0,7	>29	>10
Пластинчатый М	0,6—2,0	0,7—2,5	29—34	—

Глава IX 1

ОТПУСК ЗАКАЛЕННОЙ СТАЛИ

Общие закономерности влияния легирующих элементов на процессы, происходящие при отпуске закаленной стали, а следовательно, и свойства такой стали после закалки и отпуска, имеют большое значение для практики термической обработки различных конструкционных и инструментальных сталей.

При отпуске закаленной стали протекают процессы распада мартенсита, образования цементита и специальных карбидов, их коагуляция, распад остаточного аустенита, возврат и рекристаллизация матрицы.

Рассмотрим влияние легирующих элементов на отдельные процессы, происходящие при отпуске закаленной стали.

1. Распад мартенсита

Распад мартенсита включает формирование сегрегации атомов углерода и легирующих элементов в твердом растворе у дефектов кристаллического строения, образование предвыделений и выделение углерода и легирующих элементов в карбидную фазу. При этом мартенсит углеродистых сталей, имеющий объемноцентрированную тетрагональную (о. ц. т.) решетку, переходит в феррит с о. ц. к. решеткой. В легированной стали начальные стадии распада мартенсита (150—200 °С) практически протекают так же, как и в углеродистой стали. Легирующие элементы слабо влияют на кинетику распада мартенсита до температур отпуска 150—200 °С и существенно изменяют ее при более высоких температурах.

Карбидообразующие элементы (Cr, Mo, W, V, Nb) сильно замедляют распад мартенсита — выделение из него углерода. Если в углеродистой стали практически весь углерод выделяется из мартенсита при 250—300 °С, то в сталях с карбидообразующими элементами этот процесс сдвигается в сторону более высоких температур (до 400—500 °С)? Такое влияние этих элементов, очевидно, связано с уменьшением термодинамической активности углерода в растворе (см. гл. IV, п. б), т.е. с увеличением сил связи Между атомами углерода и карбидообразующего элемента в растворе.

Некарбидообразующие элементы (Ni, Si) и слабый карбидообразующий элемент марганец практически не задерживают выделение углерода из мартенсита, а по некоторым данным даже несколько ускоряют этот процесс. Исключение из некарбидообразующих элементов составляет кремний, который заметно задерживает распад мартенсита.

Изложенные закономерности иллюстрируются схемой рис. 59, показывающей выделение углерода из мартенсита в карбидную фазу в углеродистой и легированных сталях. Как видно из схемы, карбиды цементитного типа начинают формироваться независимо от легирования при одной и той же температуре (t_c). Однако в стали, легированной карбидообразующими элементами, при более высоких температурах цементита образуется меньше, так как большее количество углерода остается растворенным в мартенсите. Так, при температуре t_1 содержание углерода в мартенсите углеродистой и легированной некарбидообразующими элементами стали ($C_{1,2}$) намного меньше, чем в стали, легированной карбидообразующими элементами (C_3). При температуре t_k из мартенсита стали, легированной карбидообразующим элементом, начинается интенсивное выделение углерода, что связано с образованием специального карбида. Значение температуры t_k зависит от карбидообразующей способности элемента, растворенного в мартенсите: чем она выше, тем больше эта температура.

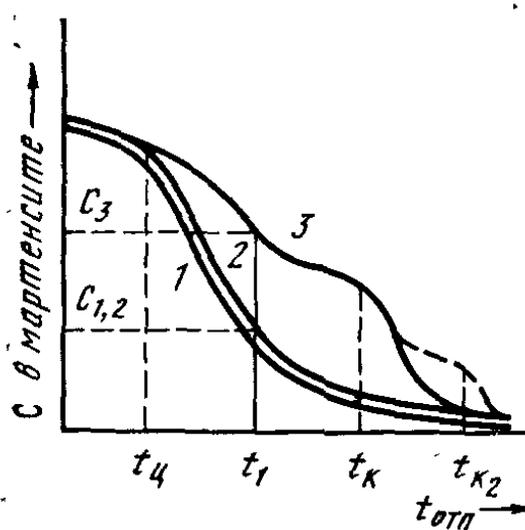


Рис. 59. Схема выделения углерода из мартенсита в углеродистых (1), легированных некарбидообразующими элементами кроме кремния (2) и карбидообразующими элементами (3) сталях (обобщение по литературным данным)

Если в мартенсите растворены два карбидообразующих элемента, температуры образования специальных карбидов которых различаются, то на кривой 3 будет наблюдаться (штриховая часть кривой 3) второе интенсивное выделение углерода из мартенсита при температуре t_{K2} . При этой температуре возникает специальный карбид второго, более сильного карбидообразующего элемента. Значения температуры t_K для хромистых сталей ориентировочно равны 400—500 °С, для ванадиевых и молибденовых 500—550 °С, для ниобиевых и вольфрамовых 550—600°С.

2. Образование специальных карбидов и их коагуляция

При отпуске мартенсита так же, как и при перлитном превращении, возможны два механизма образования специальных карбидов: через промежуточный карбид — легированный цементит (механизм на месте); путем непосредственного зарождения в твердом растворе.

Механизм зарождения специального карбида из легированного цементита состоит в перестройке его решетки в решетку специального карбида после насыщения цементита легирующим элементом до предела растворимости в нем. Этот механизм предусматривает достаточно высокую растворимость легирующего элемента в цементите, необходимую для образования соответствующего специального карбида. Из всех карбидообразующих элементов только хром имеет высокую растворимость в цементите (до 20 %). Молибден и вольфрам растворяются в нем в пределах десятых долей процента, а элементы IV и V групп (V, Nb, Ti, Zr и др.) практически не растворяются в цементите.

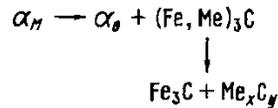
Имеющиеся литературные данные показывают, что по механизму «на месте» при отпуске закаленной стали может образовываться карбид хрома-типа $(Fe, Cr)_7C_3$. В высокохромистых сталях при отпуске по механизму «на месте» возможен также переход $(Fe, Cr)_7C_3$ - $(Fe, Cr)_{23}C_6$.

Механизм непосредственного зарождения специального карбида в твердом растворе осуществляется для большинства карбидов при отпуске легированного мартенсита. По такому механизму формируются все карбиды типа MeC (VC , NbC , TiC , ZrC и др.), карбиды молибдена и вольфрама (MoC , WC , Mo_2C , W_2C), а также карбиды хрома $(Fe, Cr)_7C_3$ и $(Fe, Cr)_{23}C_6$ (при содержании в стали более 2—4% Cr).

При механизме непосредственного зарождения в твердом растворе возможно сложное перераспределение углерода между твердым раствором и карбидной фазой. Образовавшийся при низких температурах отпуска цементит с повышением температуры отпуска будет вновь растворяться в α -растворе, что обеспечивает необходимое количество углерода для образования специальных карбидов, формирующихся при температурах отпуска 450—600°C.

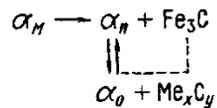
Схемы образования специальных карбидов при отпуске мартенсита по указанным механизмам даны ниже:

Через промежуточный легированный цементит («на месте» — <in situ>):



(22)

Непосредственное зарождение в твердом растворе:



(23)

где α_M —мартенсит; α_n — частично распавшийся мартенсит, но пересыщенный углеродом и легирующими элементами; α_0 — отпущенный мартенсит из которого углерод практически полностью выделился в карбиды; Fe_3C и $(\text{Fe, Me})_3\text{C}$ —нелегированный и легированный цементит; Me_xC_y — специальный карбид ("штриховая стрелка показывает частичное «обратное» растворение цементита в α -твердом растворе).

Таким образом, из всех карбидообразующих элементов только хром относится к элементам, карбиды которых могут образовываться в стали как через легированный цементит, так и непосредственно из твердого раствора — отпущенного мартенсита. Карбиды всех остальных элементов зарождаются непосредственно из α -раствора, т. е. стадия образования промежуточного легированного цементита у них отсутствует.

С повышением температуры отпуска зародившиеся карбиды начинают коагулировать. Для каждой карбидной фазы существует свой температурно-временной интервал коагуляции. Склонность карбидных фаз к коагуляции уменьшается по мере удаления их от цементита в ряду стойкости карбидов. Так, если в углеродистой стали коагуляция цементита начинается при температурах отпуска 350—400 °С, то в сталях, легированных карбидообразующими элементами, коагуляция начинается при отпуске 450—600°С.

3. Распад остаточного аустенита

После закалки наряду с мартенситом в стали практически всегда имеется то или иное количество остаточного аустенита. В закаленных конструкционных сталях количество аустенита обычно бывает до 3—5 % (иногда до 10—15 %), в быстрорежущих сталях оно составляет 20—40 %, а в высокохромистых полутеплостойких инструментальных сталях (типа Х18М) количество остаточного аустенита после закалки может достигать до 60 и даже 80 %.

При отпуске легированных сталей остаточный аустенит может распадаться по промежуточной ступени либо превращаться в мартенсит при охлаждении от температуры отпуска.

При распаде остаточного аустенита на бейнит легирующие элементы (Mn, Cr, Ni, W, Si) повышают температуру отпуска, при которой протекает это превращение. Если в углеродистой стали остаточный аустенит распадается на бейнит при температурах отпуска 200—300 °С, то в легированных сталях в зависимости от состава и содержания легирующих элементов для этих целей необходим отпуск при температурах 400—600 °С. Кинетика распада остаточного аустенита существенно отличается от кинетики изотермического распада «первичного» аустенита. Это обусловлено тем, что остаточный аустенит в структуре расположен в виде тонких прослоек между кристаллами мартенсита и, следовательно, находится в напряженном состоянии, превращение его в бейнит происходит практически без инкубационного периода. Возникающий бейнит по свойствам и структуре близок к продуктам распада мартенсита при данной температуре.

Превращение остаточного аустенита в мартенсит при охлаждении после отпуска может протекать в высоколегированных сталях, для которых характерна диаграмма изотермического распада аустенита с линией выделения избыточных специальных карбидов (рис. 60, штриховая линия). В этом случае в процессе выдержки при температуре отпуска (обычно 500—600 °С) из остаточного аустенита выделяются специальные карбиды типа Me_2ZC_6 и др., остаточный аустенит обедняется углеродом и легирующим элементом, его мартенситная точка становится выше комнатной температуры и при охлаждении в участках остаточного аустенита образуется мартенсит. Иногда (например, в случае быстрорежущей стали) для полного превращения остаточного аустенита в мартенсит требуется двух-четырёхкратный отпуск. После такого отпуска твердость стали может быть даже более высокой, чем она была после закалки вследствие появления неотпущенного мартенсита. Поэтому такое явление иногда называют вторичной закалкой или вторичной твердостью.

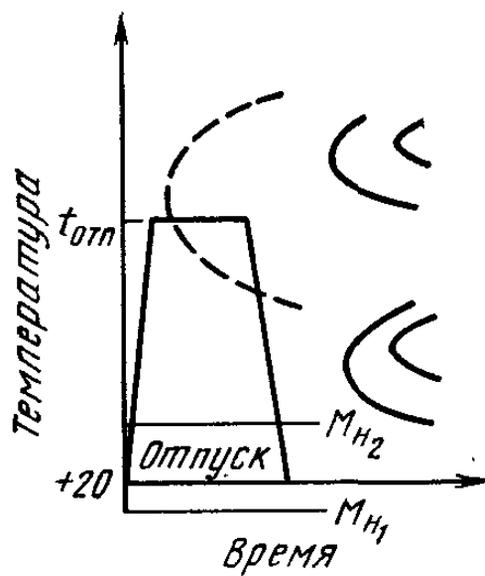


Рис. 60. Схема превращения остаточного аустенита в мартенсит в высоколегированных сталях. M_{H1} – мартенситная точка остаточного аустенита до отпуска; M_{H2} – то же после отпуска

4. Возврат и рекристаллизация матрицы

При отпуске закаленной стали проходят процессы возврата и рекристаллизации, аналогичные протекающим при нагреве холоднодеформированной стали. Различие обусловлено разницей исходной структуры. Плотность дислокаций закаленной стали, как и холоднодеформированной, высокая (10⁸—10¹⁰, мм⁻²), однако в мартенсите отсутствует ячеистая структура, а дислокации распределены относительно равномерно; для такой структуры характерно множество границ между мартенситными кристаллами.

Все это, а также выделение карбидной фазы при отпуске накладывают свои особенности на процессы возврата и рекристаллизации мартенситной матрицы.

По мере повышения температуры отпуска закаленной стали в тонкой структуре происходит перераспределение и аннигиляция дислокаций, выстраивание дислокаций в стабильные стенки, возникновение субзерен, образование полигональной субструктуры и начало рекристаллизации.

Температурный интервал каждого из этих процессов и степень его реализации находятся в прямой связи с устойчивостью сегрегации атомов примесей, типом, количеством и характером выделения карбидных (нитридных) фаз при отпуске и их влиянием на блокирование дефектов кристаллического строения.

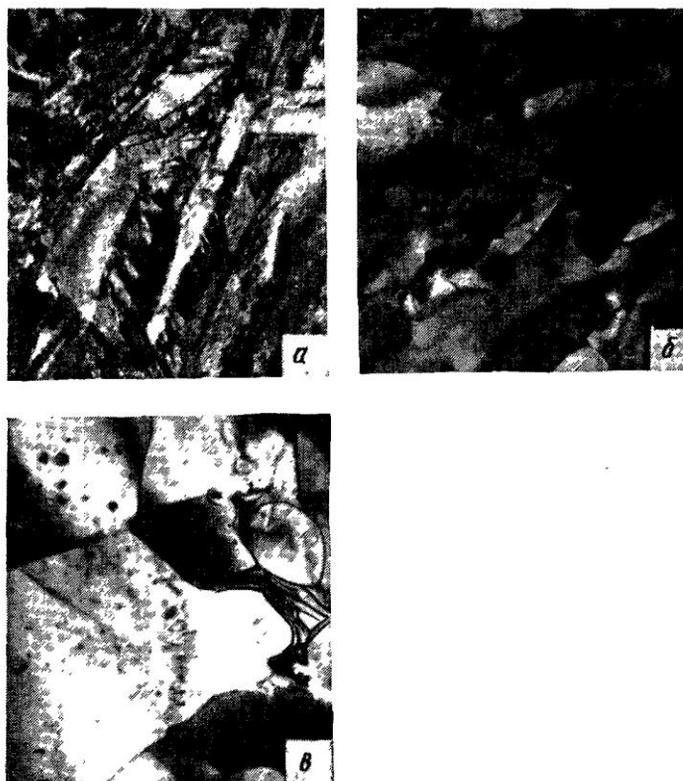


Рис. 61. Изменение дислокационной структуры при отпуске закалённой стали 40Ф, фольга $\times 20000$ (В. М. Фарбер): а—закалка, б – отпуск при 680°C , в – нагрев до 780°C .

Указанные процессы хорошо наблюдаются при исследовании тонких фольг методом трансмиссионной электронной микроскопии (табл. 5). Из табл. 5 видно влияние выделений карбида ванадия на температурный интервал возврата и рекристаллизации мартенситной матрицы железа и стали. Наблюдаемые при этом изменения иллюстрируют структуры стали 40Ф после закалки и различных температур отпуска (рис. 61).

Таблица 5. Влияние ванадия на температуры возврата и рекристаллизации железа и стали 40 (В. М. Фарбер)

Материал	T _e		
	начало полигонизации	конец полигонизации	Начало рекристаллизации
FeTeXH	450	500	550
гбтехн	–	–	600
40	550	680	~Ac ₁
40Ф	680	720	Ac ₁ – Ac ₃

Характер перестройки структуры при отпуске находится в прямой связи с влиянием примесей и выделений на блокирование дефектов кристаллического строения. Так, при выделении цементита высокая плотность дефектов в структуре сохраняется до температур отпуска 350—400°С, для карбида (Fe, Cr)₇C₃ до 450—500°С, для частиц Mo₆C и VC до 500—550 °С, для NbC до 550— 570 °С.

5. Дисперсионное упрочнение

При отпуске закаленно" легированной стали протекают два противоположных по влиянию на прочность процесса: разупрочнение вследствие распада мартенсита и упрочнение в результате выделения дисперсных частиц специальных карбидов. Дисперсные карбидные частицы повышают предел текучести стали (твёрдость, временное сопротивление), так как являются эффективными препятствиями на пути движения дислокаций. Эффективность упрочнения обуславливается количественным соотношением процессов разупрочнения и упрочнения.

На рис. 62 приведена схема, иллюстрирующая соотношение процессов разупрочнения и упрочнения при отпуске легированного карбидообразующими элементами мартенсита. Если повышение прочности $|\Delta\sigma_{д.ч}|$ в результате выделения дисперсных частиц карбидов (рис. 62, кривая 1) превышает разупрочнение $|\Delta\sigma_{т.р}|$ твёрдого раствора при отпуске (рис. 62, кривая 2) при повышении температуры от t_x до U , то суммарное изменение прочности стали (рис. 62, кривая 3) будет характеризоваться наличием пика повышения прочности. Для приведенного случая при температуре отпуска t_2 $|\Delta\sigma_{д.ч}| > |\Delta\sigma_{т.р}|$. Если эффект упрочнения будет меньше, чем эффект разупрочнения, т. е. $|\Delta\sigma_{д.ч}| < |\Delta\sigma_{т.р}|$, то на суммарной кривой изменения прочности пика не будет, а будет лишь наблюдаться замедление процесса разупрочнения (рис. 62).

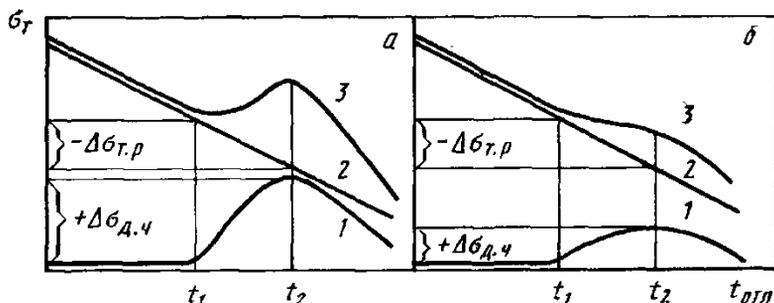


Рис. 62. Изменение прочности вследствие распада мартенсита (1), из-за выделения дисперсных карбидных частиц (2) и суммарное (3) при отпуске закаленной стал» (М. И. Гольдштейн): а — $|\Delta\sigma_{д.ч}| > |\Delta\sigma_{т.р}|$; б — $|\Delta\sigma_{д.ч}| < |\Delta\sigma_{т.р}|$

Для дисперсных частиц определенного фазового состава соотношение между упрочнением и разупрочнением, т. е. результирующая прочность, будет зависеть от содержания легирующего элемента, образующего дисперсную упрочняющую фазу. Чем больше такого элемента выделяется в виде дисперсной фазы (при сохранении ее размеров), тем больше упрочнение преобладает над разупрочнением. На рис. 63 показано влияние содержания ванадия на прочность (твердость) стали 40 после закалки и отпуска. В стали без ванадия упрочнение благодаря выделению карбида ванадия отсутствует, т. е. $\Delta\sigma_{VC}=0$. При 0,25% V $|\Delta\sigma_{VC}| \approx |-\Delta\sigma_M|$ и на соответствующей кривой после отпуска при 500—600 °С наблюдается почти горизонтальная линия. При больших содержаниях ванадия (0,47; 0,9 и 1,7%) $|\Delta\sigma_{VC}| > |-\Delta\sigma_M|$ и на кривых наблюдается повышение прочности, которое называют пиком вторичной твердости.

Минимальная концентрация карбидообразующего элемента, при которой упрочнение преобладает над разупрочнением, зависит от содержания углерода и типа образуемого карбида. Так, в низкоуглеродистой стали (0,1—0,15 % C) пик вторичной твердости появляется при 0,1—0,2 % V или 0,08—0,12 % Nb, или 2,5—3,0 % Cr.

Из приведенных примеров видно, что для разных содержаний элементов, образующих дисперсную упрочняющую фазу, кривые изменения прочности однотипны. Они различаются только тем, что при большом количестве дисперсных частиц на кривых наблюдается максимум вторичной твердости, а при малом количестве его нет, но при этом происходит замедление падения прочности. В первом случае явление повышения прочности обычно характеризуют термином дисперсионное твердение, а во втором — термином дисперсионное упрочнение. Термин «дисперсионное упрочнение» является более общим, так как применим к процессам, при которых выделяется любое количество дисперсных упрочняющих частиц, тогда как термин «дисперсионное твердение» — лишь к процессам с таким количеством частиц, при котором появляется пик вторичной твердости.

Явление дисперсионного упрочнения, при отпуске протекает в сталях, легированных сильными карбидообразующими элементами: хромом, молибденом; вольфрамом, ванадием, ниобием, титаном, цирконием, а также в сталях, в которых упрочняющими фазами являются также нитриды и интерметаллиды.

Необходимо отметить, что пик вторичной твердости может быть обусловлен и превращением при отпуске остаточного аустенита в мартенсит (вторичная закалка) в соответствии со схемой, приведенной на рис. 60.

Зачастую пик вторичной твердости может быть обусловлен и дисперсионным упрочнением и вторичной закалкой. Такое явление наблюдается, например, при отпуске быстрорежущих сталей.

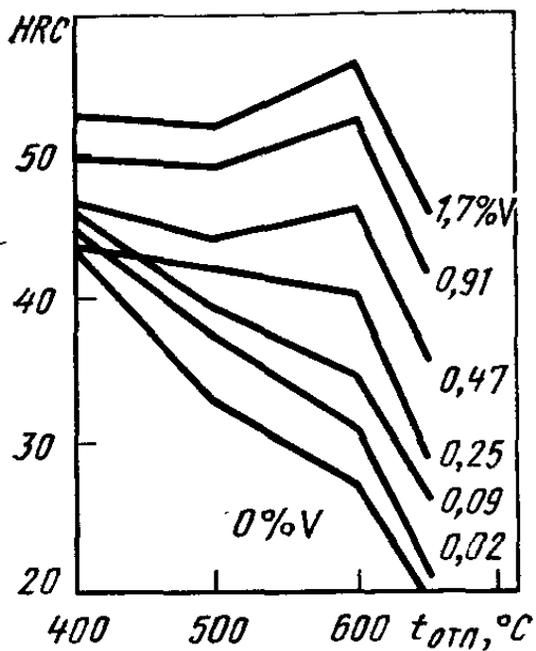


Рис. 63. Влияние температуры отпуска на твердость -стали 40 с разным содержанием ванадия (М. И. Гольдштейн)

6. Отпускная хрупкость стали¹

Конструкционные стали, подвергаемые закалке и отпуску, имеют склонность к отпускной хрупкости.

После отпуска при определенных температурах и условиях наблюдается повышение температуры вязко-хрупкого перехода (рис. 64). На многих сталях охрупчивание наблюдается и по снижению ударной вязкости (рис. 65). Однако изменение температуры перехода является более надежным критерием склонности стали к отпускной хрупкости. Различают два рода отпускной хрупкости (рис. 65). Отпускная хрупкость I рода, или необратимая, проявляется при отпуске около 300 °С, и отпускная хрупкость II рода, или обратимая, обнаруживается после отпуска выше 500 °С.

Необратимая отпускная хрупкость (I рода) присуща практически всем сталям, углеродистым и легированным, после отпуска в области температур 250—400 °С. Повторный отпуск при более высокой температуре (400—500 °С) снимает хрупкость, и сталь становится к ней не склонной даже при отпуске вновь в район опасных температур.

В связи с этим эта хрупкость получила название необратимой. Этот род хрупкости не зависит от скорости охлаждения после отпуска.

¹ В настоящем разделе дан краткий анализ отпускной хрупкости стали, подробный обзор приведен в учебнике И. И. Новикова «Теория термической обработки стали», изд. 3-е., М.: Металлургия, 1978.

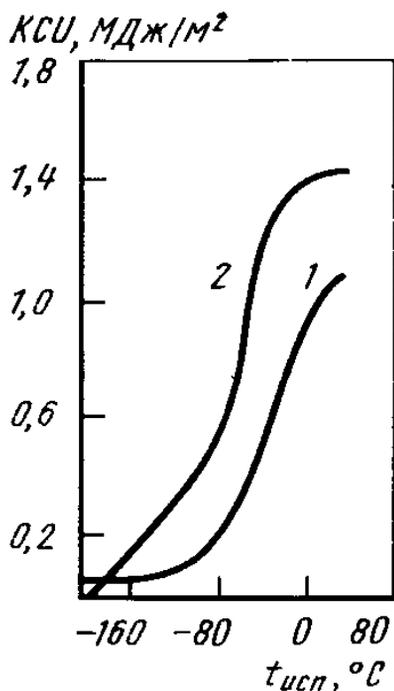


Рис. 64. Влияние температуры испытания на переход стали 37ХН3А из вязкого состояния в хрупкое (В. Д. Садовский, А. В. Смирнов, Е. Н. Соколов): 1 — закалка; сталь склонна к отпускной хрупкости; 2— ВТМО; сталь не склонна к отпускной хрупкости

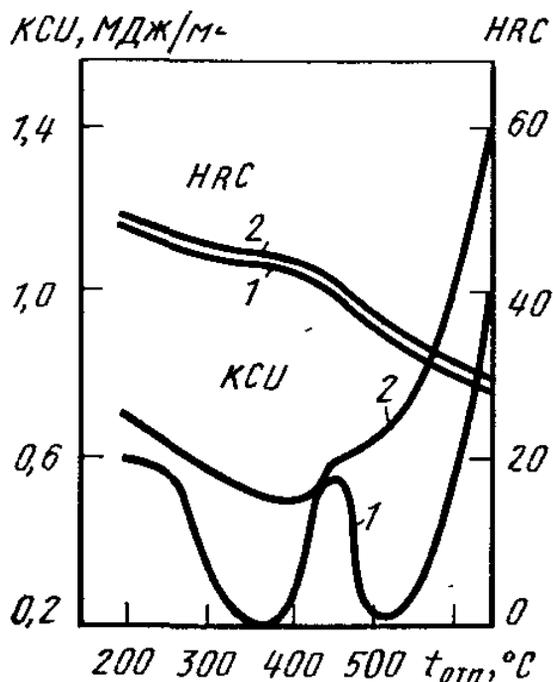


Рис. 65. Влияние температуры отпуска стали 37ХН3А на ударную вязкость и твердость (В. Д. Садовский, Л. В. Смирнов, Е. Н. Соколов): 1 — закалка; сталь склонна к отпускной хрупкости; 2 — ВТМО; сталь не склонна к отпускной хрупкости

Легирующие элементы, за исключением кремния, не влияют существенно на развитие хрупкости I рода. Кремний сдвигает интервал развития хрупкости в область более высоких температур отпуска (350—450 °С). Высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) уменьшает склонность к отпускной хрупкости (см. рис. 65). На практике для исключения охрупчивания стали избегают проведения отпуска в области опасных температур.

Хотя природа необратимой отпускной хрупкости стали окончательно не установлена, считается, что наиболее вероятной причиной охрупчивания является выделение карбидных фаз по границам зерен на начальных стадиях распада мартенсита. Вследствие этого создается неоднородное состояние твердого раствора, возникают пики напряжений, и сопротивление разрушению по границам заметно меньше, чем по телу зерна, происходит межкристаллитное разрушение (В. И. Саррак, Р. И. Энтин).

Обратимая отпускная хрупкость (II рода) в наибольшей степени присуща легированным сталям после высокого отпуска при 500—650 °С и медленного охлаждения от температур отпуска. При быстром охлаждении после отпуска (в воде) вязкость не уменьшается, а монотонно возрастает с повышением температуры отпуска.

Отпускная хрупкость усиливается, если сталь длительное время (8—10 ч) выдерживается в опасном интервале температур.

Отпускная хрупкость II рода может быть устранена повторным высоким отпуском с быстрым охлаждением и вызвана вновь высоким отпуском с последующим медленным охлаждением. Поэтому такую отпускную хрупкость называют обратимой. Развитие обратимой отпускной хрупкости не сопровождается какими-либо изменениями других механических свойств, а также видимыми при световой и электронной микроскопии структурными изменениями.

Лишь при травлении шлифов поверхностно-активными реактивами наблюдается повышенная травимость по границам аустенистых зерен. По этим границам происходит и межзеренное хрупкое разрушение.

Легирование стали Cr, Ni, Mn усиливает отпускную хрупкость. Особенно сильно охрупчивается сталь при совместном легировании Cr+Ni, Cr+Mn, Cr+Mn+Si и др.

Введение до 0,4—0,5 % Mo и до 1,2—1,5 % W уменьшает, а иногда полностью подавляет склонность стали к обратимой отпускной хрупкости; при более высоком содержании этих элементов хрупкость вновь усиливается.

В последние годы достоверно установлена связь обратимой отпускной хрупкости с обогащением границ зерен примесями, в первую очередь фосфором и его химическими аналогами: сурьмой, мышьяком, а также оловом. По степени влияния на охрупчивание элементы располагаются в ряд Sb, P, Sn, As, где наиболее сильное влияние оказывает сурьма. Так, содержание сурьмы 0,001 % уже вызывает значительное развитие хрупкости, повышая порог хладноломкости после охрупчивающего отпуска почти на 100 °С. При таких же содержаниях фосфор смещает порог хладноломкости на 40 °С. С помощью методов электронной микроскопии (Оже-спектроскопия, метод обратного расстояния быстрых ионов) проведена оценка сегрегации указанных примесей на границах зерен. Установлено, что сегрегация примесей в приграничных участках превышает объемную концентрацию этих элементов в 100—1000 раз, а толщина приграничного слоя сегрегации составляет лишь несколько атомных слоев (до 1—2 нм). Так, на промышленных хромоникелевых и хромомарганцевокремнистых сталях установлено, что в приграничном слое сегрегации глубиной 0,5—1,0 нм концентрация Sb, P и As может достигать 5—20 % против сотых долей процента в теле зерна.

Исследованиями этими же методами выявлена значительная сегрегация на границах зерен легирующих элементов (хрома, никеля, марганца и др.), которые значительно увеличивают термодинамическую активность примесей и их приток к границам.

Молибден и вольфрам при оптимальных содержаниях не сегрегируют к границам. Вследствие падения поверхностной энергии межзеренного сцепления более чем на порядок происходит разрушение стали по границам аустенитных зерен.

Разработаны и нашли широкое практическое применение методы борьбы с обратимой отпускной хрупкостью:

1. Легирование стали молибденом (0,2—0,4 %) или его аналогом вольфрамом в количестве, в три раза большем (0,6-1,2 %).
2. Ускоренное охлаждение (вода или масло) после высокого отпуска.
3. Снижение содержания вредных примесей, особенно фосфора.

Необходимо также отметить, что применение вместо обычной закалки высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) позволяет подавить склонность как к необратимой, так и к обратимой отпускной хрупкости (см. рис. 65).

Причина такого влияния ВТМО состоит в том, что при такой обработке увеличивается протяженность границ благодаря образованию зубчатых большеугловых границ и развитой структуры, вследствие чего уменьшается сегрегация примесей и возрастает прочность межзеренного сцепления.

Глава X

УГЛЕРОДИСТЫЕ СТАЛИ ОБЫКНОВЕННОГО КАЧЕСТВА

В строительстве широко применяют углеродистые стали обыкновенного качества, как наиболее дешевые, технологичные и обладающие необходимым комплексом свойств при изготовлении многих металлоконструкций массового назначения.

Углеродистые стали обыкновенного качества производят в больших масштабах. Кроме строительства, их используют в машиностроении и других отраслях народного хозяйства. В основном эти стали используют в горячекатаном состоянии без дополнительной термической обработки. Как правило, они имеют феррито-перлитную структуру. В ряде случаев прокат подвергают термическому упрочнению.

1. Горячекатаные стали

Углеродистые горячекатаные стали обыкновенного качества (ГОСТ 380—71) в зависимости от назначения и гарантируемых при поставке свойств подразделяют на три группы: А, Б и В.

Стали группы А поставляют с регламентированными механическими свойствами. Химический состав их не нормируется. Поэтому стали этой группы наиболее часто применяют в конструкциях, узлы которых не подвергаются горячей обработке — ковке, штамповке, термической обработке, следовательно, механические свойства горячекатаной стали сохраняются.

Стали группы Б поставляют с регламентированным химическим составом, без гарантии механических свойств. Поэтому их применяют для изделий, подвергаемых горячей обработке, технология которой зависит от состава стали, а конечные механические свойства определяются самой обработкой.

Стали группы В поставляют с регламентированными механическими свойствами и химическим составом. Как правило, такие стали' применяют для изготовления сварных металлоконструкций, так как свариваемость стали определяется составом стали, а механические свойства вне зоны сварки определены в состоянии поставки. Стали группы В дороже, чем стали групп А и Б, их применяют для ответственных изделий.

Углеродистые стали обыкновенного качества бывают спокойными (сп), полуспокойными (пс) и кипящими (кп). В их составе разное содержание кремния, %: спокойные — 0,12—0,30, полуспокойные — 0,05—0,17; кипящие $\leq 0,07$.

Каждая марка стали может иметь различную категорию в зависимости от количества нормируемых показателей химического состава и механических свойств.

Обозначаются углеродистые стали обыкновенного качества буквами «Ст», за которыми следует цифра, указывающая порядковый номер марки стали, а не среднее содержание углерода в ней, хотя с повышением номера от Ст 1 до Ст 6 содержание углерода в стали увеличивается. Группы Б и В указывают впереди марки. Группа А в обозначении марки не указывается. Для обозначения степени раскисления после номера марки добавляют один из индексов сп, пс, кп, а категория нормируемых свойств (кроме категории 1) указывается последующей цифрой. Полуспокойные стали могут иметь повышенное содержание марганца (до 1,2%). В этом случае после номера стали ставится буква «Г».

Так, ВСтЗспб означает, что сталь СтЗ спокойная, группы В, категории 5 (нормируемыми для этой категории показателями являются: химический состав, временное сопротивление при растяжении, предел текучести, относительное удлинение, изгиб в холодном состоянии, ударная вязкость при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и после механического деформационного старения).

Ст2кп означает, что сталь Ст2, кипящая, группы А, категории 1 (нормируемые показатели: временное сопротивление при растяжении и относительное удлинение).

БСт5Гпс2 означает, что сталь Ст5, полуспокойная, с повышенным содержанием марганца, группы Б, категории 2 (нормируется содержание С, Мп, Si, Р, S, As, N, Сг, №, Си).

Данные табл. 6 иллюстрируют состав¹ и механические свойства углеродистых сталей обыкновенного качества.

Из перечисленных марок сталей наибольшее применение в строительстве для изготовления сварных металлоконструкций находит сталь СтЗ. По сравнению с ней стали марок от Ст4 до Стб значительно хуже свариваются, а стали СтО до Ст2 — менее прочные. В качестве арматурной стали из числа углеродистых наибольшее применение находит Стб (класс А-П).

¹ В этой таблице, а также в последующих полный марочный химический состав стали не приводится, а указывается лишь содержание основных элементов.

Таблица 6. Гарантируемые показатели для углеродистых спокойных и полуспокойных сталей обыкновенного качества (образцы толщиной до 20 мм)

Марка стали	Группа А				Группа Б	
	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	изгиб на 180° (а—толщина образца, d—диаметр оправки)	С %	Mn %
	не менее					
Ст0	310	—	23	d-2a	<0,23	0,25—0,50
Ст1	320—420	—	34	d-0	0,06—0,12	0,25—0,50
Ст2	340—440	230	32	d-0	0,00—0,15	0,40—0,65
Ст3	380—490	250	27	d-0,5a	0,14—0,22	0,40—0,70
Ст4	420—540	270	24	d-2a	0,18—0,27	0,50—0,80
Ст5	500—640	290	20	d-3a	0,28—0,37	0,50—0,80
Стб	600	320	15	—	0,38—0,49	

Примечание. Гарантируемые показатели группы В включают требования к группам А и Б, кроме того, для сталей ВСтЗсп и ВСтЗпс категорий 3—5 установлены дополнительные требования по ударной вязкости (КСУ) при +20 °С, хладостойкость при —20 °С и после механического старения.

Степень раскисления стали мало влияет на прочность и пластичность стали. Показатели σ_B и σ_T у спокойных и полуспокойных сталей лишь на 10—20 МПа выше, чем у кипящих. Однако по ударной вязкости и прежде всего по хладноломкости кипящие стали существенно отличаются от спокойных.

На рис. 67 приведены данные о хладноломкости спокойной (сп) и кипящей (кп) стали типа Ст3. Порог хладноломкости кипящей стали на 30—40 °С выше, чем у спокойной. Это проявляется при определении порога хладноломкости по всем показателям: ударной вязкости, % волокна в изломе, работе развития и зарождения трещины.

Полуспокойная сталь по хладноломкости занимает промежуточное положение между спокойной и кипящей сталью, в прокате же небольших сечений (до 10—15 мм) полуспокойная сталь по хладноломкости приближается к спокойной. Хладноломкость кипящей стали обусловлена наличием в твердом растворе азота, не связанного в нитриды, и высоким содержанием вредных примесей (P, S, O, N).

Необходимо также отметить, что кипящая сталь наиболее склонна к деформационному старению (см. гл. XIII).

Несмотря на то что кипящая сталь наиболее дешевая, применение ее для конструкций и сооружений, эксплуатируемых при низких климатических температурах, а также для сварных конструкций, находящихся под воздействием динамических и вибрационных нагрузок (ответственные сооружения), недопустимо. Для строительства наиболее ответственных сооружений следует применять только спокойную сталь.

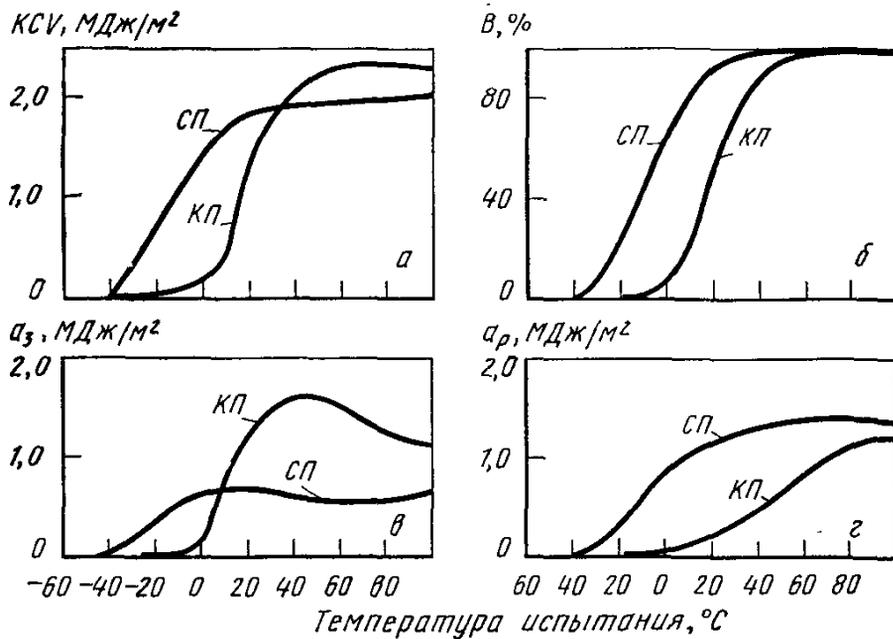


Рис. 67. Зависимость ударной вязкости КСЧ (а), % волокна В в изломе (б), работы зарождения a_3 (в) и развития трещины a_r (г) от температуры испытания Для спокойной (сп) и кипящей (кп) стали СтЗ (М. Н. Георгиев)

Однако углеродистые стали обыкновенного качества зачастую не обеспечивают требуемых свойств по хладостойкое™ при эксплуатации сварных металлоконструкций в условиях Сибири и Крайнего Севера, т. е. в районах с низкими климатическими температурами. Другим существенным недостатком строительных углеродистых сталей является их малая прочность, что приводит к большому расходу металла и увеличению массы металлоконструкций. Поэтому повышение прочности строительных сталей и увеличение их хладостойкости являются важными народно-хозяйственными проблемами. Решается эта задача путем термического упрочнения углеродистых сталей и применения низколегированных сталей.

2. Термоупрочненные стали

Термоупрочнение является эффективным методом повышения прочности углеродистых сталей. Теоретические основы, технология и оборудование этого метода упрочнения сталей различного назначения разработаны М. В. Приданцевым, К. Ф. Стародубовым, И. Г. Узловым и другими советскими учеными.

Сущность метода термоупрочнения проката состоит в том, что по окончании прокатки сталь из аустенитного состояния охлаждается ускоренно, в результате чего образуются более низкотемпературные продукты распада аустенита, чем в обычной горячекатаной стали.

На рис. 68 приведена схема, характеризующая распад аустенита низкоуглеродистой стали СтЗ при охлаждении на воздухе (горячекатаное состояние) и при прерванном охлаждении в воде (термоупрочнение). В горячекатаной стали аустенит как в центре проката, так и на его поверхности распадается в верхней части перлитной области, в результате чего образуется феррито-перлитная структура. При термоупрочнении температура превращения аустенита значительно понижается, в результате чего в центральных зонах проката частично предотвращается выделение избыточного феррита и получается перлит более дисперсного строения — псевдоэвтектоид (иногда частично бейнит). В поверхностных слоях проката небольшого сечения возможно образование мартенсита, однако из-за высокой температуры начала мартенситного превращения в стали с низким содержанием углерода ($M_n=400\text{—}450^\circ$ при 0,2 % С) будет протекать самоотпуск мартенсита. Кроме того, технология термоупрочнения проката в большинстве случаев предусматривает ускоренное охлаждение только в течение определенного времени (прерванное охлаждение), по окончании которого температура поверхностных слоев проката повышается за счет тепла внутренних слоев. Поэтому через некоторое время после того, как охлаждение прервано, температуры центра и поверхности выравниваются и происходит самоотпуск стали. При такой технологии термоупрочнения дополнительный отпуск стали не требуется, а проведенная термическая обработка проката является окончательной.

Необходимо отметить, что при термоупрочнении стали закали стали фактически не происходит (кроме некоторых случаев закали тонких поверхностных слоев). Обусловлено это тем, что низкоуглеродистая нелегированная сталь имеет низкую устойчивость переохлажденного аустенита и, следовательно, весьма большую верхнюю критическую скорость охлаждения при закалке (500—1000°С/с), а также, как отмечалось, высокую температуру начала мартенситного превращения. Поэтому при охлаждении реальных профилей проката обеспечить закалку на мартенсит практически невозможно.

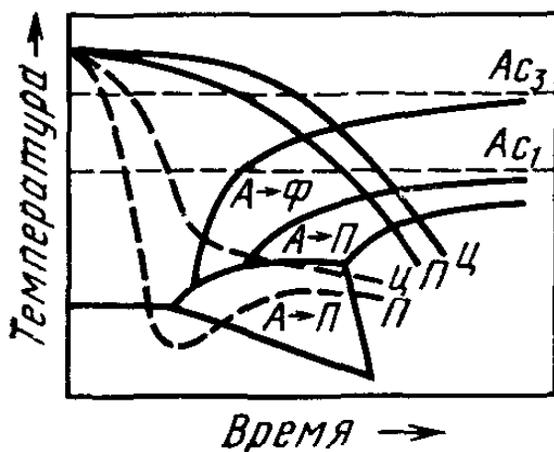


Рис. 68. Схематическая термокинетическая диаграмма стали Ст3 с наложенными кривыми охлаждения центра (ц) и поверхности (п) проката при термическом упрочнении (штриховые линии) и при охлаждении из горячекатаного (сплошные линии) состоянии (Ю. Г. Эйсмидт, А. А. Шустов)

Ускоренное охлаждение проката при термоупрочнении осуществляется в различных охлаждающих устройствах: закалочных баках с системой активации воды, спрейерных установках, расположенных на рольгангах прокатного стаиа, установках водовоздушного охлаждения и др. Конструкция этих устройств предусматривает прерывание охлаждения через заданный промежуток времени. Если охлаждение проводят до комнатной температуры, то предусматривается отпуск стали. Термоупрочнение в потоке стана с использованием тепла прокатного нагрева наиболее рационально и экономически выгодно в условиях современного производства.

Однако в ряде случаев целесообразно термоупрочнение со специального повторного нагрева горячекатаной стали (например, электросварные трубы большого диаметра). По мнению ряда ученых (К. Ф. Стародубов), при термоупрочнении непосредственно по окончании деформации возможно дополнительное упрочнение за счет эффекта термомеханической обработки. Возможность реализации такого эффекта вероятна лишь для низколегированных сталей.

На рис. 69 приведены структуры горячекатаной и термоупрочненной стали Ст3, в последней свободного феррита меньше, он выделяется в виде тонких прослоек игольчатой формы по границам и внутри зерна. Псевдоперлит и отпущенный бейнит имеют тонкое строение.

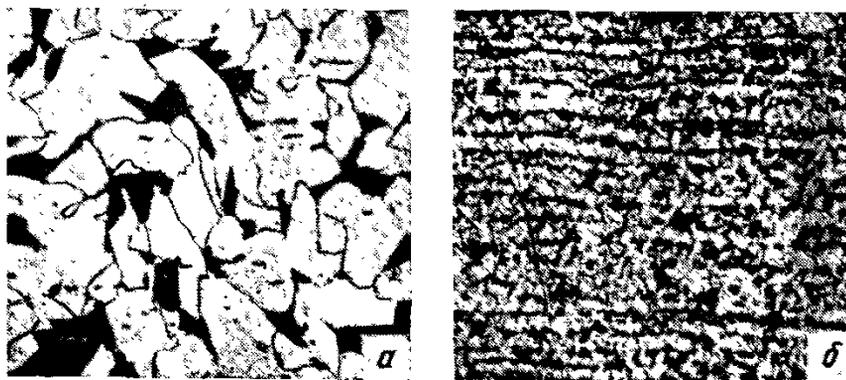


Рис. 69. Микроструктура стали Ст3 в горячекатаном состоянии (а) и после термического упрочнения (б), X100

Заметное изменение структуры стали в результате термоупрочнения по сравнению с горячекатаной сталью вызывает существенное изменение механических свойств стали (табл. 7).

войства горячекатаной (числитель) и термоупроченной (знаменатель) углеродистой стали (по данным ра

Марка стали	Вид проката	Режим термоупрочнения	σ_B	σ_T	δ	Ψ	K*
			МПа		%		
СтЗсп	Швеллер № 19	С прокатного нагрева с самоотпуском	440/640	340/470	28,5/15,2	56,5/53,5	1,45
СтЗпс	Швеллер № 19 Уголок 200Х200 Х Х16?5	—	410/580	240/380	33,5/15,5	57,0/56,5	1,41
СтЗкп	Лист 16 мм	—	420/550	260/360	32,5/21,5	—	1,3
Ст5сп	Арматура № 14	Электронагрев с самоотпуском при 400 °С	610/790	390/730	24,7/9,8	—	1,84
Ст5сп	—	То же, при 500 °С	610/920	390/730	24,7/14,7	—	1,51
Ст5сп	—	То же, при 600 °С	640/790	390/630	24,7/20,0	—	1,30
Ст5сп	—	То же, при 680 °С	610/670	390/470	24,7/21,7	—	1,10

*K = $\sigma_{B,упр} / \sigma_{B,к.}$ - — степень упрочнения

Прочность стали возрастает в 1,3—1,5 раза при сохранении высоких значений пластических свойств. Степень упрочнения может быть увеличена еще посредством уменьшения температуры самоотпуска или, что равнозначно, увеличения времени охлаждения в воде.

Процесс термоупрочнения при оптимальной технологии наряду с упрочнением обеспечивает понижение порога хладноломкости и снижение склонности к деформационному старению. На рис. 70 показана зависимость порога хладноломкости (по началу появления хрупкого излома) арматурной углеродистой стали в зависимости от степени упрочнения. Наблюдается снижение порога хладноломкости до степени упрочнения 1,8. Лишь при степени упрочнения более 2,2 хладостойкость термоупрочненной стали становится выше, чем горячекатаной. Значение степени упрочнения, при котором порог хладноломкости повышается, будет различным для разных профилей проката и марок стали. Но даже и в толстостенных профилях проката упрочнение не сопровождается увеличением критической температуры хрупкости выше, чем для горячекатаной стали.

Таким образом, термоупрочнение углеродистых строительных сталей позволяет повысить прочностные характеристики стали в 1,3—1,5 и более раз, снизить порог хладноломкости (для большинства видов проката) или сохранить его на прежнем уровне, при этом характеристики пластичности стали остаются соответствующими нормам , стандартов. В результате использования термоупрочненного проката в строительстве достигается экономия металла от 15 до 60 % и повышается надёжность металлоконструкций и сооружений.

Термоупрочнение с прокатного нагрева позволяет получить в металлургии большую экономию капиталовложений, топлива и энергии, уменьшить потери металла в окалину. Недостатком процесса термоупрочнения является коробление проката и необходимость его правки. Эти недостатки устранимы при оптимальной технологии производства.

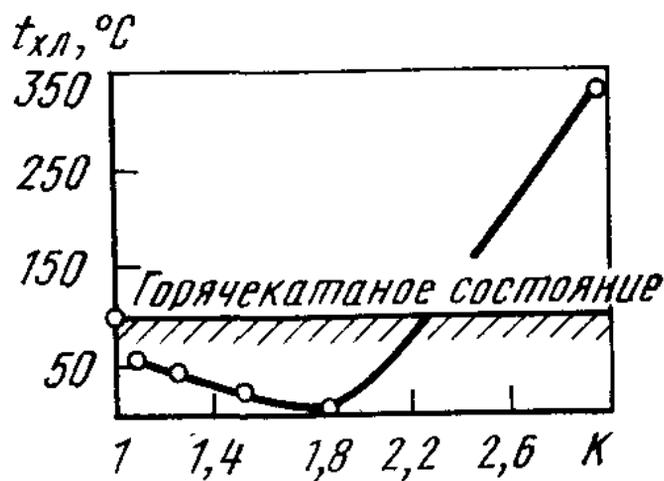


Рис. 70. Изменение порога хладноломкости $T_{хл}$ термически упрочнённой стали в зависимости от степени упрочнения K (К.Ф., Стародубов, Ю.П. Гуль).

Термоупрочненная углеродистая сталь для сварных металлических конструкций обозначается ВСтТсп, ВСтТпс и ВСтТкп. В соответствии с ГОСТ 14637—79 такая сталь содержит 0,10—0,21 % С и 0,4—0,65 % Мп. Для листов толщиной 10—40 мм гарантируются следующие механические свойства: $\sigma_{св} \geq 430$ МПа; $\sigma_{тг} \geq 295$ МПа, $\delta \geq 16$ %, $KCU \geq 0,3$ МДж/м², после механического старения $KCU \geq 0,3$ МДж/м². Арматурная термически упрочненная сталь изготавливается из углеродистой и легированной стали по ГОСТ 10884—81.

В настоящее время Советский Союз занимает первое место в мире по производству термоупрочненного проката.

Термоупрочнению подвергают арматуру, лист, сортовой и фасонный профиль, катанку, трубы, рельсы и др. Эффективно термоупрочнение проката и из низколегированных сталей.

Глава XI

НИЗКОЛЕГИРОВАННЫЕ СТАЛИ

К низколегированным строительным сталям относятся низкоуглеродистые свариваемые стали, содержащие недорогие и недефицитные легирующие элементы (обычно до 2,5%) и обладающие повышенной прочностью и пониженной склонностью к хрупким разрушениям по сравнению с углеродистыми сталями.

Применение низколегированных сталей в строительстве вместо углеродистых позволяет уменьшить массу строительных конструкций, получить значительную экономию металла (до 50—80%), повысить надежность конструкций, особенно уменьшить их склонность к хрупким разрушениям, а также решить целый ряд других задач. Производство низколегированных строительных сталей особенно сильно возросло в послевоенные годы (с 1955 по 1970 г.) в 17 раз. В настоящее время оно достигает 13 % от общего производства стали. При этом более половины производства низколегированных сталей используют в капитальном строительстве, другую часть их потребляют на изготовление труб магистральных газопроводов, металлоконструкций машин и механизмов, в судостроении и других отраслях народного хозяйства.

В последнее время достигнуты очень высокие показатели механических и эксплуатационных свойств этих сталей. К низколегированным строительным сталям предъявляется комплекс различных требований. Главными из них являются повышенная и высокая прочность (основной показатель — предел текучести) и малая склонность к хрупким разрушениям (низкий порог хладноломкости).

Эти стали должны также иметь хорошую свариваемость, обрабатываемость резанием, формоизменяемость и т. п. Поскольку легированная сталь дороже углеродистой, то экономия от применения низколегированных сталей вследствие повышения прочности должна перекрывать дополнительные затраты на их производство и обработку.

Как правило, прокат из низколегированных сталей используется потребителем в состоянии поставки, а при изготовлении металлоконструкций он подвергается лишь резке, гибке и сварке.

Поэтому необходимые требования к стали достигаются в процессе металлургического производства, а именно: изменением химического состава стали, технологии выплавки и прокатки, а в ряде случаев и режима термической обработки проката. Во многих случаях низколегированные стали не подвергаются упрочняющей специальной термической обработке, а поставляются горячекатаными (иногда нормализованными).

Рассмотрим влияние легирования на основные характеристики стали — прочность и склонность к хрупким разрушениям.

1. Упрочнение феррито-перлитных сталей при легировании

Предел текучести стали определяется уравнением Холла—Петча $\sigma_T = \sigma_i + K_y d^{-1/2}$, σ_i в феррито-перлитных сталях характеризуется напряжением трения решетки α -железа σ_0 , твердорастворным упрочнением $\Delta\sigma_{ТР}$, упрочнением за счет образования перлита $\Delta\sigma_{П}$, деформационным упрочнением $\Delta\sigma_{Д}$, дисперсионным упрочнением $\Delta\sigma_{Д.У.}$. Произведение $K_y d^{-1/2}$ представляет собой зернограничное упрочнение $\Delta\sigma_3$.

Влияние перечисленных механизмов упрочнения на предел текучести стали линейно аддитивно, т. е. может быть просуммировано. Поэтому предел текучести феррито-перлитной стали можно рассматривать как сумму следующих компонент:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \Delta\sigma_{ТР} + \Delta\sigma_{П} + \Delta\sigma_{Д} + \Delta\sigma_{Д.У.} + \Delta\sigma_3 \quad (25)$$

Доля вклада отдельных факторов упрочнения в общий предел текучести неодинакова. Рассмотрим влияние легирования стали на указанные компоненты упрочнения.

Напряжение трения решетки α -железа (σ_0) определяется напряжением Пайерлса — Набарро. Как указывалось, $\sigma_0 = 2G \cdot 10^{-4}$ [уравнение (3)] и его значение для железа теоретически равно 17 МПа. Экспериментально полученные для железа значения $\sigma_0 = 30—40$ МПа.

Упрочнение α -твердого раствора при легировании может быть просуммировано по уравнению (5):

$$\Delta\sigma_{TP} = \sum_{i=1}^n k_i C_i$$

если известны коэффициенты упрочнения феррита отдельными легирующими элементами (k_i) и их концентрация в феррите (C_i). Значения k_i приведены в гл. IV, п. 4. Установление значений C_i - затруднено, так как они могут отличаться от концентрации легирующего элемента в стали.

В феррито-перлитных сталях свойства легированного феррита существенно определяют уровень их механических свойств. Можно приблизительно считать, что такие некарбидообразующие элементы, как Si, Ni, P, целиком входят в состав феррита. Медь мало растворима в феррите и образует самостоятельную фазу. В феррите горячекатаных сталей (нормализованных), как показывают опытные данные, обычно растворено ~0,01—0,02 % (C+N).

Остальное количество углерода и азота связано в цементит и специальные карбиды и нитриды. Из числа карбидообразующих элементов (Mn, Cr, Mo, Nb, V, Ti) практически целиком связаны в специальные карбиды Nb, V и Ti. Нитридообразующий элемент Al обычно полностью связан в нитриды и неметаллические включения. Молибден и хром входят в состав карбидной фазы и частично растворены в феррите. Относительно слабый карбидообразующий элемент марганец самостоятельных карбидов в стали не образует и фактически целиком растворен в феррите.

Следовательно, в низколегированных феррито-перлитных сталях Mn, Si, Ni и P целиком растворены в феррите, V, Nb, Ti и Al полностью входят в состав карбонитридной фазы, а Cr и Mo распределены между ферритом и карбидами. Учитывая невысокую концентрацию Cr и Mo в низколегированных сталях и малые значения их коэффициентов упрочнения, влиянием этих элементов на прочность феррита можно пренебречь.

Таким образом, основными легирующими элементами, определяющими твердорастворное упрочнение феррито-перлитных сталей, являются Mn, Si, Ni и P.

Упрочнение за счет перлита $A_{(тп)}$ определяется содержанием перлитной составляющей в структуре стали и ее дисперсностью, т. е. зависит от состава стали, устойчивости переохлажденного аустенита и скорости охлаждения из аустенитного состояния. Легирующие элементы (Mn, Cr, Ni, Mo и др.) увеличивают устойчивость переохлажденного аустенита, вследствие чего при охлаждении после горячей прокатки (или в процессе нормализации) будут образовываться более низкотемпературные продукты распада аустенита. Как правило феррито-перлитная структура стали сохраняется, но в ней несколько увеличивается количество перлитной составляющей вследствие образования псевдоперлита (перлит с содержанием углерода меньше эвтектоидного).

В ряде сталей возможно образование продуктов распада по верхней части промежуточной области. Сильные карбидообразователи (Nb, V, Ti и др.) будут повышать устойчивость аустенита, если они растворены в аустените, в том случае, когда эти элементы связаны с карбонитридной фазой, устойчивость аустенита будет уменьшаться вследствие их зародышевого влияния на распад аустенита и связывания части углерода в специальные карбиды. Последнее приведет к некоторому уменьшению количества перлита в структуре стали. Однако основным элементом, определяющим количество перлита, является углерод. Вклад перлитной составляющей в предел текучести стали с ферритной основой учитывают путем умножения эмпирического коэффициента на процент перлита. Для низколегированных сталей справедлива формула:

$$\Delta\sigma_{II} = 2,4П \quad (26)$$

где $П$ — перлитная составляющая в объеме стали, %, 2,4 — эмпирический коэффициент, его размерность — МПа/% $П$.

Деформационное упрочнение $\Delta\sigma_D$ или упрочнение в результате повышения плотности дислокаций, как известно, определяется зависимостью

$$\Delta\sigma_D = \alpha m G \rho^{1/2} \quad (27)$$

где α — коэффициент, зависящий от характера взаимодействия дислокаций при деформационном упрочнении; m — ориентационный множитель.

Для α -железа $m=2,75$, а произведение $\alpha m \approx 0,5$; G — модуль сдвига железа ($G=84000$ МПа); b — вектор Бюргера железа ($b = 0,25$ нм); ρ — плотность дислокаций. Значения $\Delta\sigma_D$ становятся существенными при $\rho > 10^{10} \text{см}^{-2}$ ($\Delta\sigma_D > 100$ МПа), т.е. когда сталь заметно наклепана в результате закалки или холодной деформации или когда не полностью прошли процессы рекристаллизации после горячей пластической деформации.

В феррито-перлитных горячекатаных (нормализованных) сталях значения $\rho=10^8-10^9 \text{см}^{-2}$, при этом $\Delta\sigma_D = 10-30$ МПа, т.е. невелико и им можно пренебречь.

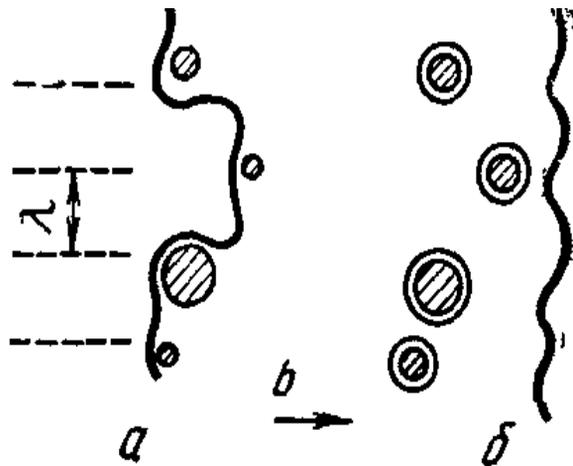


Рис. 71. Схема взаимодействия дислокаций с дисперсионными частицами по механизму Орована: а – прогиб дислокационной линии между частицами; б дислокационные петли вокруг частиц.

Дисперсионное упрочнение $\sigma_{д.у.}$, или упрочнение дисперсными частицами карбидов и нитридов в стали, описывается механизмом Орована. Согласно этой модели, дислокации при движении будут удерживаться на частицах до тех пор, пока прилагаемое напряжение не будет достаточным для того, чтобы линия дислокаций изогнулась и прошла между частицами, оставив около них дислокационную петлю. Отдельные стадии этого процесса представлены на рис. 71, а взаимодействия, дислокаций с выделениями карбидов — на рис. 72. Упрочнение по Оровану определяется уравнением

$$\Delta\sigma_{д.у.} = 0,85m(Gb/2\pi\lambda)\Phi \ln(\lambda/2b) \quad , (28)$$

m — среднее расстояние между центрами частиц; Φ — коэффициент, характеризующий тип взаимодействующих с частицами дислокаций. Для винтовой дислокации $\Phi = 1$; для краевой $\Phi=(1-\nu)^{-1}$ (ν — коэффициент Пуассона, для стали $\nu = 0,33$), для смешанной $\Phi = 0,5 (1+(1-\nu)^{-1})$, для стали $\Phi = 1,25$; $0,85$ — статистический коэффициент.

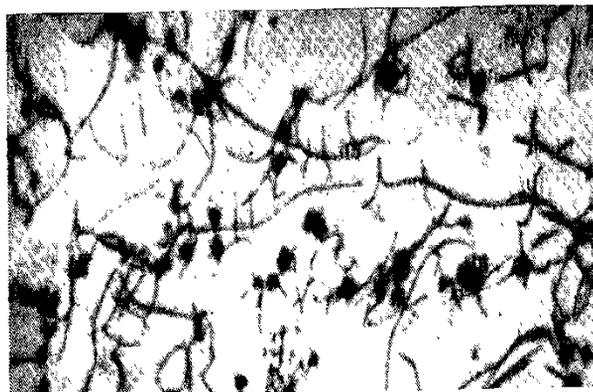


Рис. 72. Взаимодействие дислокаций с карбидными частицами в стали, X20 000

Анализ уравнения (28) показывает, что дисперсионное упрочнение зависит лишь от расстояния между частицами λ , так как все остальные параметры для всех сталей с ферритной основой постоянны ($m=2,75$; $G = 84000$ МПа; $b = 0,25$ нм; $\Phi=1,25$). После подстановки этих значений в уравнение (28) оно принимает вид, удобный для оценки дисперсионного упрочнения сталей:

$$\Delta\sigma_{д.ч.} = (9,8 \cdot 10^3 / \lambda) \ln 2\lambda \quad (\text{МПа при } \lambda \text{ в нм}) \quad (29)$$

Концентрация дисперсных частиц в стали обычно характеризуется объемной долей f , которая связана со средним диаметром частиц D и межчастичным расстоянием λ соотношением:

$$f = (\pi/6)(D/\lambda)^2 \quad (30)$$

Отсюда межчастичное расстояние, определяющее дисперсионное упрочнение:

$$\lambda = D(\pi/6f)^{1/2} \quad (31)$$

Подстановка выражения (31) в (29) позволяет определить дисперсионное упрочнение сталей в зависимости от объемной доли и размера частиц, МПа

$$\Delta\sigma_{д.в.} = 13 \cdot 10^3 \frac{f^{1/2}}{D} \ln \left(1,5 \frac{D}{f_{1/2}} \right) \quad (32)$$

выражено в нм, f — доля.

В формулах (28), (29) и (32) не фигурируют параметры, характеризующие свойства частиц карбонитридов, т. е. на первый взгляд природа частиц упрочняющей фазы не влияет на свойства стали, а все определяется концентрацией и размером частиц упрочняющей фазы. В действительности параметры λ и D непосредственно зависят от природы выделяющейся фазы, режима термической обработки и содержания легирующего элемента в стали.

Так, при одинаковом содержании в низколегированных сталях Nb, V и Ti их объемная доля близка, но размер» частиц карбида NbC будет минимальным, а карбида TiC — максимальным. Поэтому параметр λ будет возрастать от стали с ниобием к стали с ванадием и затем к стали с титаном, а упрочнение, согласно уравнениям (28) и (29), будет уменьшаться в той же последовательности. В этом примере природа упрочняющей фазы проявилась в размере частиц упрочняющей фазы и связанным с ней значением межчастичного расстояния, являющегося главным фактором упрочнения.

Зависимость дисперсионного упрочнения стали от взаимосвязанных между собой параметров λ , D и f может быть изображена номограммой (рис. 73). Верхняя часть номограммы построена по уравнению (29), а нижняя — по уравнению (30). Номограмма позволяет определить дисперсионное упрочнение при известных λ и D или f и D . Обычно f , D и λ могут быть определены методами количественной (стереометрической) металлографии.

Дисперсионное упрочнение низколегированных строительных сталей наблюдается при легировании стали Nb, V, Ti, Al, N, образующими в стали дисперсные карбиды, нитриды и карбонитриды этих элементов: NbC, NbN, Nb(C, N); VC, VN, V(C, N); TiC, TiN, Ti(C, N), AlN, а также их комплексные соединения типа (V, Nb)C; (V, Nb)N, (V, Nb)(C, N) и т. п.

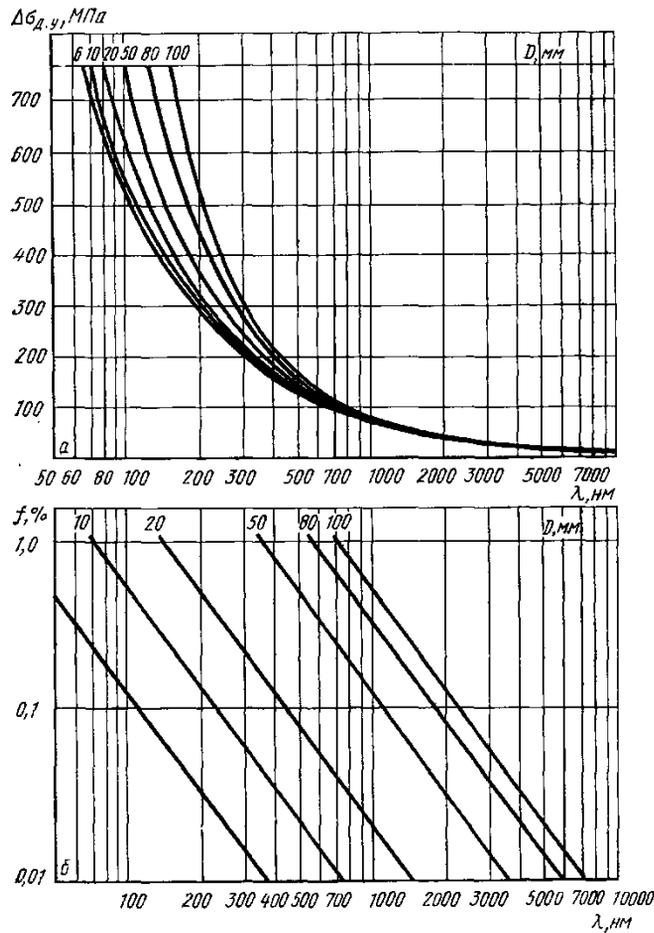


Рис. 73. Номограмма для определения дисперсионного упрочнения стали по данным о межчастичном расстоянии λ , диаметру D и объемной доле f упрочняющих фаз:
 а — графическое изображение уравнения (29); б — то же, уравнения (30)

ничное упрочнение определяется размером действительного зерна феррита d :

$$\Delta\sigma_3 = K_y d^{-1/2} \quad (33)$$

Для феррито-перлитных низкоуглеродистых сталей значение K_y находится в пределах 0,57—0,73 МПа·√м (1,8-2,3 кг/мм^{3/2}).

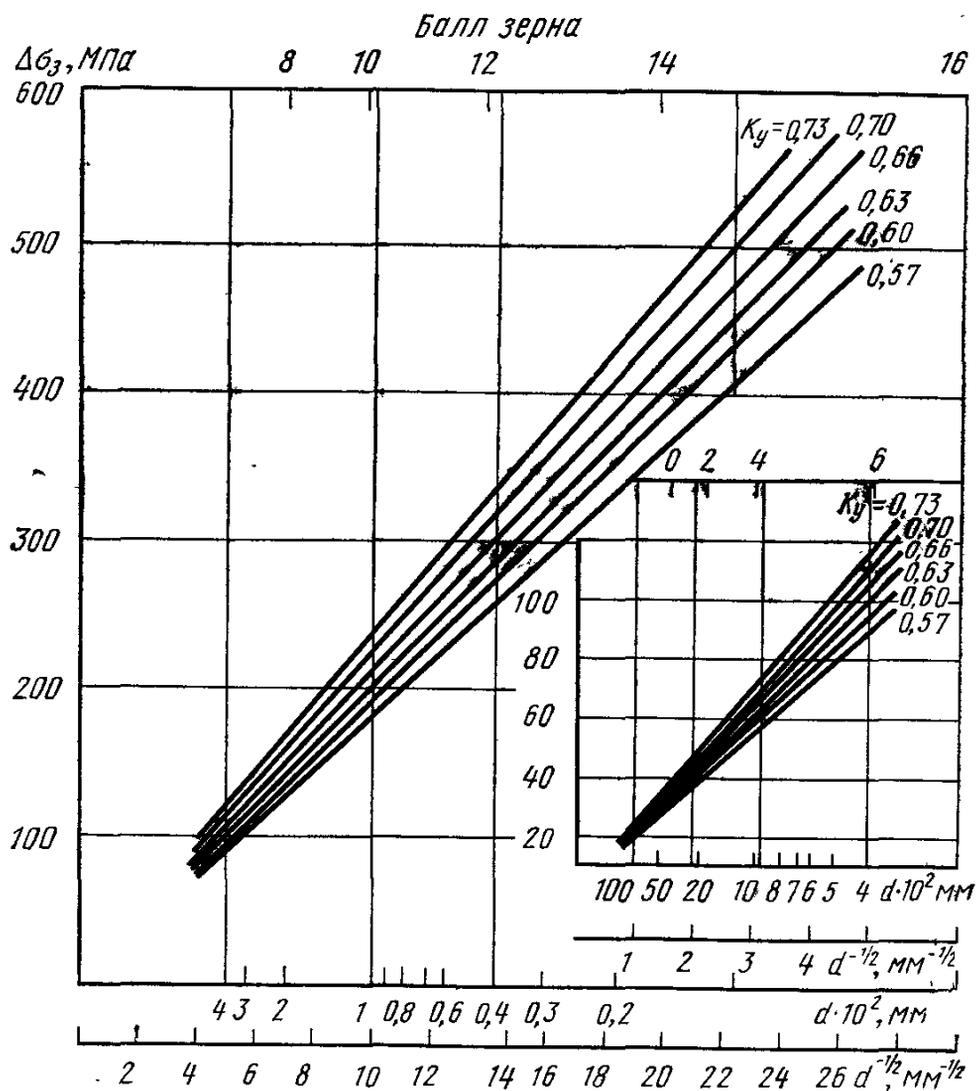


Рис. 74. Номограмма для определения зернограницного упрочнения $\Delta\sigma_3$, по диаметру зерна d при разных значениях K_y .

На рис. 74 приведена графическая зависимость зернограницного упрочнения от размеров зерна феррита для разных значений K_u в указанных пределах. Размер зерна феррита зависит от размера аустенитного зерна и наличия дисперсных карбонитридных фаз (см. гл. VIII, п. 3). В сталях с карбидо- и нитридообразующими элементами при переходе через критическую точку A_{c3} в структуре стали имеются соответствующие карбиды и нитриды, что уже приводит к образованию более мелкого зерна аустенита, так как указанные фазы могут оказывать зародышевое влияние при образовании новых зерен аустенита.

Карбиды и нитриды тормозят рост зерна аустенита при дальнейшем его нагреве, вплоть до температур растворения этих фаз в аустените. Нерастворенные карбиды и нитриды, а также эти же фазы, выделившиеся из аустенита перед началом $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, являются зародышевыми центрами образования новых зерен феррита.

Все это приводит к тому, что в сталях с дисперсными упрочняющими фазами достигается заметное измельчение зерна феррита, следовательно, дисперсионное упрочнение косвенно обуславливает дополнительное зернограницное упрочнение.

Таким образом, легирование, приводящее к дисперсионному упрочнению, будет увеличивать и зернограницное упрочнение, т. е. получение мелкозернистой и дисперсноупрочненной стали достигается одним и тем же путем — получением в структуре дисперсных карбонитридных фаз ванадия, ниобия и титана.

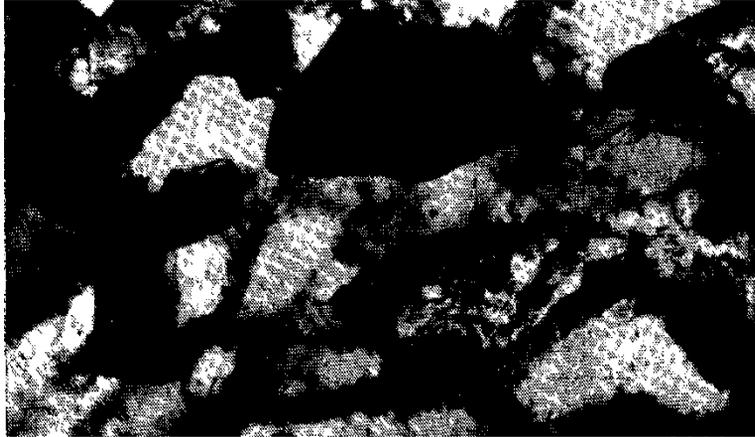


Рис. 75. Субструктура стали 09Г2Ф после контролируемой прокатки, x2000

В дисперсноупрочненных сталях при определенных режимах обработки (контролируемая прокатка, термомеханическая обработка) образуется субзеренная структура, представляющая собой участки внутри зерна феррита, отделенные один от другого дислокационными малоугловыми границами (рис. 75). Хорошо развитая субзеренная структура вызовет субструктурное упрочнение, определяемое для феррито-перлитных сталей по уравнению

$$\Delta\sigma_c = k_c l^{-1} \quad (34)$$

где l — размер субзерен; k_c — коэффициент, характеризующий строение субзеренных границ (для феррито-перлитных сталей $k_c = 1,5 \cdot 10^{-6}$ МПа·м).

При развитой субзеренной структуре зернограницное упрочнение по уравнению (33) не учитывается, а учитывается субструктурное упрочнение по уравнению (31).

Оценка предела текучести низколегированных феррито-перлитных сталей показала, что ориентировочно доля отдельных компонентов упрочнения в общем пределе текучести сталей может быть представлена данными табл. 8.

Оценка предела текучести низколегированных феррито-перлитных сталей показала, что ориентировочно доля отдельных компонентов упрочнения в общем пределе текучести сталей может быть представлена данными табл. 8.

Таблица 8. Характеристика предела текучести низколегированных феррито-перлитных сталей

Компоненты упрочнения	Расчетная формула упрочнения	Ориентировочная доля компоненты упрочнения в пределе текучести ¹ , %	Легирующие элементы, увеличивающие данную компоненту упрочнения
Напряжение трения σ_0	(3)	5-10	–
Легирование α -твердого раствора $\sigma_{тр.}$	(5)	25-40	Mn, Si, Ni, P
Перлит σ_{II}	(26)	5-15	C, Mn, Ni, Cr, Mo
Деформационное упрочнение	(27)	3-5	–
Дисперсионное упрочнение $\sigma_{д.у.}$	(28)	20-25	V, Nb, Ti, (Al, N- в нитридах)
Зернограничное упрочнение σ_3 (или субструктурное упрочнение)	(34)	30-40	V, Nb, Ti (Al, N—в нитридах)

$$^1 \sigma_T = \sigma_0 + \Delta\sigma_{тр.} + \Delta\sigma_{II} + \Delta\sigma_D + \Delta\sigma_{д.у.} + \Delta\sigma_3$$

Основными факторами упрочнения феррито-перлитных сталей являются твердорастворное и зернограничное упрочнение. Как правило, доля других компонентов упрочнения не превышает в сумме 20 %, т. е. существенного вклада в предел текучести низколегированной стали. На практике наиболее целесообразно использовать дисперсионное упрочнение, так как карбиды вызывают упрочнение не только вследствие собственного вклада, но и косвенного воздействия на предел текучести вследствие измельчения зерна.

2. Склонность стали к хрупким разрушениям

Увеличение предела текучести стали обычно сопровождается повышением склонности стали к хрупкому разрушению температуры перехода из вязкого в хрупкое состояние $T_{пр}$. Однако каждый из механизмов упрочнения, повышающих предел текучести стали $\Delta\sigma_T$, оказывает различное влияние на изменение температуры перехода (порога хладноломкости) $\Delta T_{пр}$. Установлено, что все компоненты упрочнения, кроме измельчения зерна, приводят к охрупчиванию стали, т. е. росту $T_{пр}$. Каждый из механизмов упрочнения, приводящий к охрупчиванию стали, повышает $T_{пр}$ на разную величину ($+\Delta T_{пр}$). Для i -той компоненты упрочнения коэффициент охрупчивания при упрочнении

(38)

Единственным механизмом упрочнения, который наряду с ростом σ_T обеспечивает снижение $T_{пр}$ ($-\Delta T_{пр}$), является механизм зернограничного упрочнения. Следовательно, для компонент упрочнения $\Delta\sigma_{TR}$, $\Delta\sigma_{II}$, $\Delta\sigma_D$ и $\Delta\sigma_{D.Y.}$ коэффициент n имеет знак «плюс», а для $\Delta\sigma_3$ — знак «минус». Численные значения коэффициента охрупчивания n для каждой компоненты упрочнения будут различны.

Для феррито-перлитных низколегированных сталей на основе специальных экспериментов и статистической обработки результатов многочисленных исследований были установлены ориентировочные (сравнительные) значения коэффициента охрупчивания. Эти значения можно изобразить графически в виде удельных векторов охрупчивания (рис. 76). На каждый 1 МПа прироста $\Delta\sigma_T$ указано изменение $\Delta T_{пр}$ в градусах. Числа у каждого вектора представляют собой численные значения n в $^{\circ}\text{C}/\text{МПа}$. По аналогии с уравнением (25)

2. Склонность стали к хрупким разрушениям

Увеличение предела текучести стали обычно сопровождается повышением склонности стали к хрупкому разрушению температуры перехода из вязкого в хрупкое состояние $T_{пр}$). Однако каждый из механизмов упрочнения, повышающих предел текучести стали $\Delta\sigma_T$, оказывает различное влияние на изменение температуры перехода (порога хладноломкости) $\Delta T_{пр}$. Установлено, что все компоненты упрочнения, кроме измельчения зерна, приводят к охрупчиванию стали, т. е. росту $T_{пр}$. Каждый из механизмов упрочнения, приводящий к охрупчиванию стали, повышает $T_{пр}$ на разную величину ($+\Delta T_{пр}$). Для i -той компоненты упрочнения коэффициент охрупчивания при упрочнении

$$n_i = \Delta T_{прi} / \Delta\sigma_{mi} \quad (35)$$

Единственным механизмом упрочнения, который наряду с ростом $\Delta\sigma_T$ обеспечивает снижение $T_{пр}$ ($-\Delta T_{пр}$), является механизм зернограничного упрочнения. Следовательно, для компонент упрочнения $\Delta\sigma_{TR}$, $\Delta\sigma_{П}$, $\Delta\sigma_{Д}$ и $\Delta\sigma_{Д.У}$ коэффициент n имеет знак «плюс», а для $\Delta\sigma_3$ — знак «минус». Численные значения коэффициента охрупчивания n для каждой компоненты упрочнения будут различны. Для феррито-перлитных низколегированных сталей на основе специальных экспериментов и статистической обработки результатов многочисленных исследований были установлены ориентировочные (сравнительные) значения коэффициента охрупчивания. Эти значения можно изобразить графически в виде удельных векторов охрупчивания (рис. 76). На каждый 1 МПа прироста $\Delta\sigma_T$ указано изменение $\Delta T_{пр}$ в градусах. Числа у каждого вектора представляют собой численные значения n в $^{\circ}\text{C}/\text{МПа}$. По аналогии с уравнением (25)

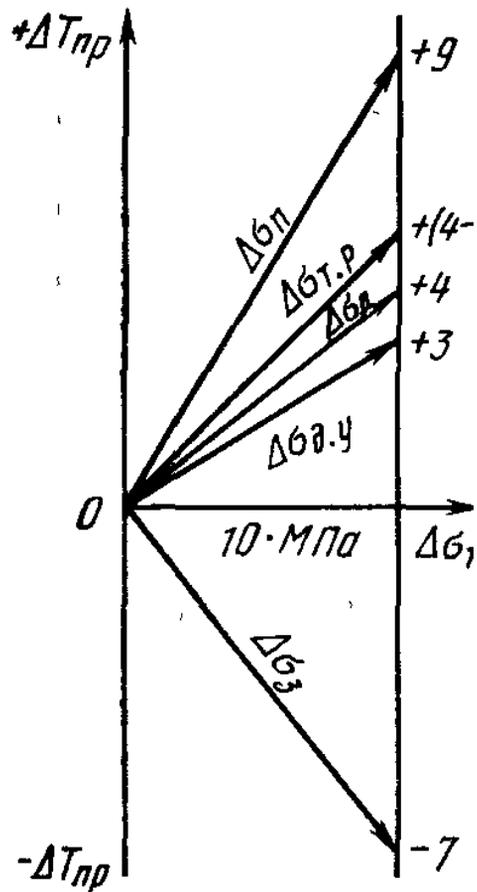


Рис. 76. Удельные векторы охрупчивания при разных механизмах упрочнения (М. И. Гольдштейн)

По аналогии с уравнением (25) можно оценить относительный вклад различных механизмов упрочнения в изменение температуры перехода:

$$T_{ПР} = T_0 + \Delta T_{ТР} + \Delta T_{П} + \Delta T_{Д} + \Delta T_{д.у.} + \Delta T_{З}, \quad (36)$$

где T_0 — температура перехода, определенная без учета влияния компонент упрочнения.

Из выражения (35) $\Delta T_{PPi} = n_i \Delta \sigma T_i$, а с учетом численных значений коэффициента n_i (см. рис. 76) уравнение (36) для феррито-перлитных сталей примет вид

$$T_{PP} = T_0 + (0,4 \div 0,6) \Delta \sigma T_{Pi} + 0,9 \Delta \sigma_{II} + 0,4 \Delta \sigma_{Д} + 0,3 \Delta \sigma_{Д.У.} - 0,75 \sqrt{\Delta \sigma^3} \quad (37)$$

где σ_i — представлено в МПа.

По уравнению (37) невозможно определить $T_{щ}$, данной стали, так как неизвестно значение T_0 , в которое входят другие неучтенные факторы (примеси, неметаллические включения, металлургическое качество и др.). Однако по этому уравнению можно оценить, в каком направлении и ориентировочно насколько достигнутое упрочнение повлияет на температуру перехода.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что только зернограничное упрочнение позволяет уменьшить склонность стали к хрупким разрушениям. Все остальные механизмы упрочнения увеличивают ее. Только уменьшением размера зерна стали можно компенсировать отрицательное влияние всех других механизмов на температуру перехода стали из вязкого в хрупкое состояние (порог хладноломкости). Более того, сильным измельчением зерна можно «перекрыть» эффект охрупчивания других механизмов и достигнуть на стали упрочнения, сопровождающегося улучшением хладостойкое.

Как следует из рис. 76 и уравнения (37), наиболее сильное охрупчивание стали достигается при повышении доли перлита в структуре (прежде всего при увеличении содержания углерода в стали). Собственно дисперсионное упрочнение вызывает наименьшее охрупчивание по сравнению с другими «охрупчивающими» механизмами упрочнения, а учитывая, что карбонитридные частицы обеспечивают получение мелкозернистой стали, дисперсионное упрочнение феррито-перлитных сталей следует считать наиболее рациональным. На принципе сочетания дисперсионного упрочнения и измельчения зерна базируются стали с карбонитридным упрочнением, обладающие наиболее высокой прочностью и хладостойкостью.

Влияние отдельных механизмов упрочнения на предел текучести стали и изменение температуры перехода сталей 15Г, 15ГФ и 16Г2АФ иллюстрирует векторная диаграмма на рис. 77*. Сталь 15Г не содержит карбонитридных фаз, поэтому в ней не происходит дисперсионное упрочнение и связанное с ним измельчение зерна. Эта сталь имеет невысокий предел текучести (~270 МПа) при относительно крупном зерне (№ 4—5), которое не компенсирует охрупчивания, происходящего в результате легирования феррита и наличия перлита в стали. Предел текучести стали 15ГФ заметно выше (~370 МПа) вследствие наличия карбидов ванадия, обуславливающих дисперсионное упрочнение и связанное с ним измельчение зерна (№ 6—7). Однако такое уменьшение размера зерна позволяет лишь сохранить порог хладноломкости на уровне стали 15Г. И только в стали 16Г2АФ, содержащей карбонитриды ванадия и нитриды алюминия, наблюдается значительное измельчение зерна (№ 8—9), что позволяет при высоком пределе текучести стали (450—500 МПа) не только скомпенсировать охрупчивающее влияние такого упрочнения, но и понизить температуры перехода. Следовательно, в сталях с карбонитридным упрочнением высокая прочность сочетается с малой склонностью к хрупким разрушениям, т. е. низкой температурой перехода из вязкого в хрупкое состояние.

* На векторной диаграмме не нанесена компонента σ_0 , одинаковая для все трех сталей. Необходимо также подчеркнуть, что на диаграмме отложены не абсолютные значения предела текучести и температуры перехода, а лишь их изменение — $\Delta\sigma_T$ и $\Delta T_{пр}$.

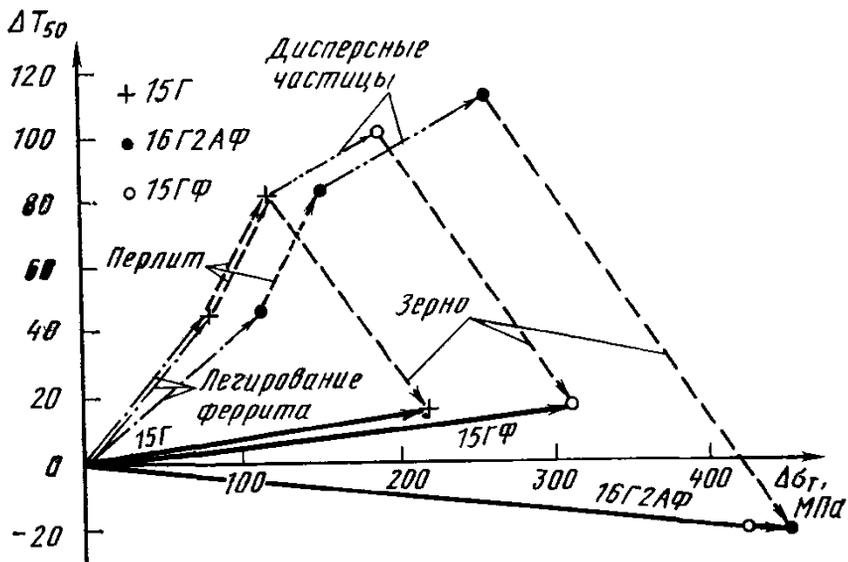


Рис. 77. Векторная диаграмма, показывающая влияние отдельных компонентов упрочнения на изменении предела текучести и температуры перехода сталей 15Г, 15ГФ и 16Г2АФ (М. И. Гольдштейн)

3. Стали повышенной прочности

Как правило, строительные стали повышенной прочности ($\sigma_T \leq 400$ МПа) поставляют в горячекатаном состоянии с феррито-перлитной структурой. Химический состав сталей и нормы механических свойств для проката различных видов и сечений определяются ГОСТ 19281—73 и ГОСТ 19282—73.

Основными легирующими элементами в этих сталях являются недорогие и доступные марганец, кремний, а в стали ряда марок дополнительно хром, ванадий, ниобий, титан, медь, фосфор.

В табл. 9 приведены основные данные о составе и гарантируемых свойствах некоторых наиболее типичных сталей повышенной прочности.

Стали ряда марок можно получать с добавкой меди (0,15—0,30%) для повышения стойкости к атмосферной коррозии. В этом случае стали обозначают 09Г2Д, 09Г2СД, 15ГФД, 15Г2СФД, 10Г2БД, а их механические свойства соответствуют данным, приведенным в табл. 10 для соответствующих сталей без меди.

Низколегированные стали повышенной прочности имеют предел текучести в 1,25—1,6 раза выше, чем заменяемая сталь ВСтЗсп, для указанных сталей гарантируется ударная вязкость при температуре -40°C , а для некоторых и при -70°C (для стали ВСтЗсп ударная вязкость гарантируется только при -20°C). Все это позволяет при замене углеродистой стали низколегированными сталями повышенной прочности получить экономию металла, облегчить массу металлоконструкций на 15—30% и обеспечить надежную эксплуатацию их при более низких температурах.

Упрочнение рассматриваемых сталей при легировании достигается вследствие повышения устойчивости аустенита и получения более дисперсных продуктов распада аустенита на феррито-карбидную смесь.

В сталях, легированных марганцем и кремнием (09Г2С, 17ГС), преобладает твердорастворное упрочнение. Эта же компонента существенна и в сталях 15ХСНД и ЮХНДП. Упрочнение за счет количества перлита в сталях, содержащих до 0,18—0,20% С (14Г2, 17ГС), составляет заметно большую долю, чем в сталях с низким содержанием углерода 0,12 % (09Г2, 10Г2С1 и т. п.), однако это приводит к тому, что для низколегированных сталей (с малым содержанием перлита) гарантируется ударная вязкость при температурах —40 и — 70°С, тогда как для сталей с более высоким содержанием углерода ударная вязкость нормируется лишь при — 40°С. В сталях с ванадием и ниобием (15ГФ, 15Г2СФ и 10Г2Б), кроме того, наблюдается дисперсионное упрочнение и упрочнение вследствие измельчения зерна в результате образования дисперсных карбидов VC и NbC.

Таблица 9. Состав и механические свойства низколегированных строительных сталей повышенной прочности

Марка стали	Содержание основных элементов, %					σ _B	σ _T	δ, %	КСУ, МДж/м ² , при t, °С		
	C	Si	Mn	другие элементы	МПа				+20	-40	-70
09Г2	≤0,12	0,17—0,37	1,4—1,8	—	—	450	310	21	—	0,30	—
09Г2С	≤0,12	0,5—0,8	1,3—1,7	—	—	480	330	21	0,6	0,35	0,3
10Г2С1	≤0,12	0,8—1,1	1,3—1,65	—	—	490	340	21	0,6	0,30	0,25
14Г2	0,12—0,18	0,17—0,37	1,2—1,6	—	—	460	330	21	—	0,30	—
17ГС	0,14—0,20	0,4—0,6	1,0—1,5	—	—	500	340	23	—	0,35	—
15ГФ	0,12—0,18	0,17—0,37	0,9—1,2	0,05—0,12V	—	520	340	21	—	0,30	—
15Г2СФ	0,12—0,18	0,4—0,7	1,3—1,7	0,05—0,10V	—	560	400	18	—	0,35	—
10Г2Б*	0,12	0,17—0,37	1,2—1,6	0,02—0,05Nb	—	520	280	21	—	0,30	—
15ХСНД	0,12—0,18	0,4—0,7	0,4—0,7	0,6—0,9Cr 0,3—0,6Ni 0,2—0,4Cu	—	500	350	21	—	0,30	0,3
10ХНДП*	≤0,12	0,17—0,37	0,3—0,6	0,5—0,8Cr 0,3—0,6Ni 0,07—0,12P 0,08—0,15Al	—	460	350	20	—	0,40	—

* Указаны механические свойства (не менее) при толщине проката до 10 мм, для остальных сталей — при толщине проката до 20 мм. Во всех сталях содержание P ≤ 0,035, S ≤ 0,040 %.

Механические свойства сталей повышенной прочности сильно зависят от толщины проката. Так, гарантируемые значения предела текучести стали 09Г2С следующим образом убывают с увеличением сечения проката:

Толщина проката, мм	4	5—9	10—20	21—32	33—60	61—80	Более 80
σ_p , МПа (не менее)	350	350	330	310	290	280	270

Иногда стали повышенной прочности применяют в нормализованном состоянии. Нормализация приводит к большей стабильности механических свойств, улучшению характеристик пластичности, ударной вязкости и хладостойкости по сравнению с горячекатаным состоянием. При этом прочностные характеристики практически не изменяются.

Стали повышенной прочности могут подвергаться термоулучшению (закалке с высоким отпуском). Термоулучшение низколегированных сталей отличается от термоупрочнения низкоуглеродистых сталей тем, что, как правило, закалка стали проводится со специального, а не с прокатного нагрева. И самое главное, что в процессе охлаждения стали из аустенитного состояния протекают промежуточное и мартенситное превращения. После закалки обязательно проводят высокий отпуск. В результате такой обработки сталь имеет дисперсную сорбитную структуру.

Гарантируемые механические свойства листового проката после термоулучшения приведены в табл. 10.

Таблица 10. Механические свойства (не менее) низколегированных сталей повышенной прочности после термоулучшения

Марка стали	Толщина проката, мм	σ_B ; МПа	σ_T ; МПа	δ , %	КСУ, МДж/м ² при t, °С	
					-40	-70
14Г2	10—32	540	400	18	0,4	0,3
10Г2С1	10—40	540	400	19	0,5	0,3
09Г2С	10—32	500	370	19	0,5	0,3
15Г2СФ	33—60	460	320	21	0,5	0,3
	10—32	600	450	17	0,4	0,3

Сравнение гарантируемых механических свойств для сталей одних и тех же марок в горячекатаном (табл. 9) и термоулучшенном состояниях (табл. 10) показывают, что закалка с высоким отпуском низколегированных сталей повышает их прочность до 20—25 % и обеспечивает увеличение уровня и гарантию ударной вязкости при температурах не только —40, но и при —70 °С. Сталь 15Г2СФ после термоулучшения может быть отнесена к сталям высокой прочности.

4. Высокопрочные стали

Высокая прочность ($\sigma_T=450—750$ МПа) низколегированных строительных сталей должна сочетаться с малой склонностью к хрупким разрушениям. Как отмечалось ранее, одновременное повышение прочности и снижение хладноломкости является весьма сложной проблемой. Решение ее осуществляется несколькими путями: карбонитридным упрочнением сталей, термической обработкой, контролируемой прокаткой, созданием малоперлитных и бейнитных сталей.

Карбонитридное упрочнение сталей представляет собой способ воздействия на структуру и свойства сталей посредством образования упрочняющих дисперсных карбонитридных фаз при легировании стали ванадием и ниобием (иногда дополнительно алюминием и титаном) в сочетании с повышенным содержанием азота (до 0,030 %)

Главными факторами карбонитридного упрочнения являются: собственно дисперсионное упрочнение, измельчение аустенитного и действительного зерна стали, а при определенной технологии — образование субзеренной структуры. Вследствие этого стали с карбонитридным упрочнением обладают наивысшей прочностью и наименьшей температурой перехода из вязкого в хрупкое состояние.

Рассмотренные выше стали повышенной прочности , 15ГФ, 15Г2СФ и 10Г2Б также относятся к сталям с карбонитридным упрочнением, поскольку упрочняющими фазами в них являются карбиды ванадия и ниобия, в которых часть атомов углерода замещена азотом за счет остаточного азота в стали (0,005—0,008 %).

Таблица 11. Состав и механические свойства высокопрочных сталей с карбонитридным упрочнением

Марка стали	Содержание основных легирующих элементов, %						σ_b	σ_T	δ , %	КСУ, МДж/м ³ . при t, °С	
	С	Si	Mn	N	V	другие элементы				МПа	-40
14Г2АФ *	0,12—	0,3-	1,2—	0,015—	V	—	550	40	20	0,4	0
16Г2АФ *	0,18	0,6	1,6	0,025	0,07—	—	600	0	20	0,4	,
18Г2АФпс *	0,14—	0,3-	1,3-1,7	0,015—	0,12,	—	600	45	19	0,4	3
	0,20	0,6	1,3-1,7	0,025	0,08—	0,15—	700	0	14	0,3	0
12Г2СМФ	0,18—	0,4—	1,3—	0,015—	0,14	0,25Mo	700	45	14	5	,
12ГН2МФ	0,22	0,7	1,7	0,030	0,08—	1,4—1,7Ni		0		—	3
АЮ	0,09—	0,4-	0,9—	Ост.	0,15	0,15—		60			0
	0,15	0,7	1,3	0,02—0,03	0,07-	0,25Mo		0			,
	0,09—	0,4—			0,15	0,05—		60			3
	0,16	0,6			0,05—	0.10Al		0			—
					0,10						0
											,
											3

* Стали могут содержать повышенное содержание меди (0,15—0,25 %), тогда упрочнение.

Введение в сталь повышенного содержания азота (до 0,030%) приводит к образованию комплексных фаз — карбонитридов: $V(C, N)$ и $Nb(C, N)$, а также нитридов AlN . Стали с азотом и карбидообразующими элементами обладают значительно более высокими механическими свойствами.

В табл. 11 приведены данные о составе и свойствах основных высокопрочных сталей с карбонитридным упрочнением. Наиболее широкое применение из них нашла сталь 16Г2АФ. Нормализация этой стали обеспечивает получение мелкого зерна, вследствие чего сталь имеет по сравнению с другими строительными сталями (ВСтЗсп, 09Г2С и др.) наивысшую прочность и наименьшую температуру перехода из вязкого в хрупкое состояние (рис. 78).

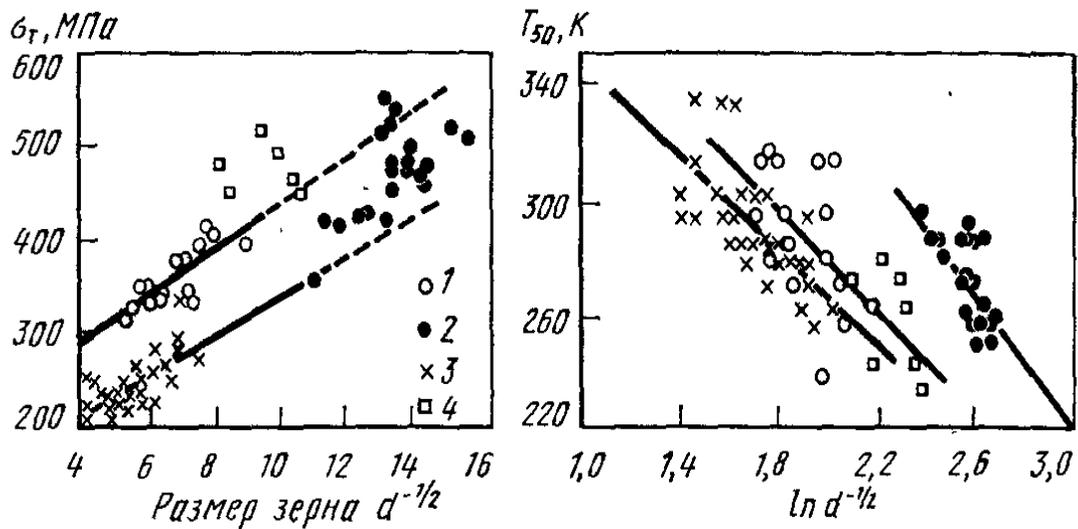


Рис. 78. Зависимость предела текучести σ_T и температуры перехода T_{50} от размера зерна углеродистой стали Ст3 (1), низколегированной 09Г2С (2) и стали 16Г2АФ (3, 4) с карбонитридным упрочнением; 3 — лабораторная; 4 — промышленная плавка (Л. И. Гладштейн)

В стали 16Г2АФ упрочнение сочетается с понижением порога хладноломкости благодаря получению зерна размером 10—20 мкм (№ 9—11), тогда как в обычной низколегированной стали типа 14Г2 зерно имеет размер 60—80 мкм (№ 5—6) — рис. 79. Отличительной особенностью сталей с карбонитридным упрочнением является то, что их механические свойства мало зависят от сечения проката. Более высокую прочность ($\sigma_T \leq 600$ МПа) имеет сложнолегированная сталь 12Г2СМФ и ее хладостойкая модификация — сталь 12ГН2МФАЮ. Эти стали обладают высоким комплексом механических свойств после термического улучшения (закалка и высокий отпуск).

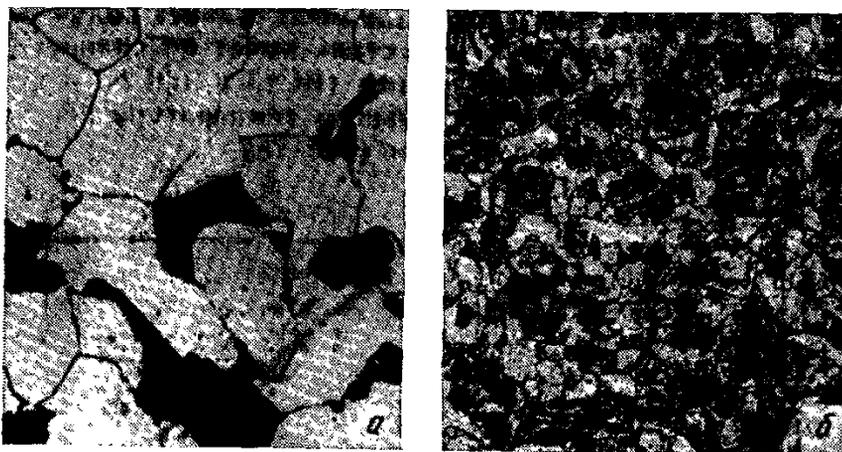


Рис. 79. Действительное зерно низколегированной стали 14Г2 (а) и стали с карбонитридным упрочнением 16Г2АФ (б), X200 (А. В. Рудченко)

Стали с карбонитридным упрочнением применяют для изготовления наиболее ответственных сварных металлоконструкций, эксплуатируемых в обычных климатических условиях, а также в сооружениях северного исполнения, эксплуатируемых в районах с температурой ниже — 40°С. Так, сталь 16Г2АФ широко применяется при сооружении мощных металлургических агрегатов (доменных печей, конвертеров и т. п.), железнодорожных и автомобильных мостов, труб магистральных газопроводов, телемачт, резервуаров нефтехранилищ и других ответственных сооружений. Достижимая при этом экономия металла в сравнении с его расходом на конструкции из обычной низколегированной стали типа 10Г2С1 и 14Г2 составляет 15—30%, а по сравнению с конструкциями из углеродистой стали Ст3 — около 30—50%.

Малоперлитные стали имеют пониженное содержание углерода (до 0,10%), что приводит к уменьшению количества перлита в стали, а следовательно, к повышению ударной вязкости и пластичности, снижению порога хладноломкости и улучшению свариваемости. При этом снижение прочностных характеристик компенсируется введением в сталь карбонитридообразующих элементов — ванадия, ниобия, азота и алюминия.

Следовательно, малоперлитные стали являются разновидностью сталей с карбонитридным упрочнением при пониженном в них содержании углерода. В СССР разработана малоперлитная сталь 09Г2ФБ, содержащая 0,04—0,08 % V, 0,02—0,05 % Nb и до 0,015 % N. Такая сталь имеет мелкозернистую структуру феррита с дисперсными карбонитридами ванадия и ниобия и небольшим количеством перлита (до 5—10%). Оптимальная структура стали и высокие механические свойства достигаются после контролируемой прокатки.

Контролируемая прокатка — разновидность термомеханической обработки, она представляет собой обработку металла давлением, регламентируемую определенной температурой окончания прокатки (~800—850°C) и заданной степенью обжатия (15—20%) в последних пропусках.

Контролируемая прокатка позволяет получить оптимальное сочетание прочности и вязкости при использовании сталей с карбонитридным упрочнением. Карбонитриды тормозят процессы возврата и рекристаллизации после прокатки, что обеспечивает получение мелкого зерна стали, хорошо развитой субзеренной структуры и дисперсионного упрочнения. Применение контролируемой прокатки исключает последующую термическую обработку.

Малоперлитная сталь 09Г2ФБ после контролируемой прокатки обеспечивает следующие механические свойства: $\sigma_{\text{в}} \geq 560$ МПа, $\sigma_{\text{T}} \geq 460$ МПа, $K_{\text{CU}}-15^{\circ}\text{C} = 0,9$ МДж/м²; $K_{\text{CU}}-60^{\circ}\text{C} = 0,6$ МДж/м². Такую сталь используют для изготовления магистральных газопроводных труб северного исполнения. Применение контролируемой прокатки эффективно и для других сталей с карбонитридным упрочнением.

Низкоуглеродистые бейнитные стали благодаря легированию имеют такую устойчивость переохлажденного аустенита, которая обеспечивает после контролируемой прокатки превращения аустенита с образованием продуктов промежуточного превращения — игольчатого феррита. Типичным представителем таких сталей является сталь 08Г2МФБ (<0,08%С, ~1,6% Мn; -0,2% Мо, -0,06 % V и -0,05 %Nb).

Дополнительно к механизмам упрочнения, действующим в сталях с карбонитридным упрочнением после контролируемой прокатки, в низкоуглеродистых бейнитных сталях имеется повышенная плотность дислокаций (деформационное упрочнение). Сталь 08Г2МФБ со структурой игольчатого феррита и малоуглеродистого бейнита после контролируемой прокатки обеспечивает $\sigma_{\text{в}} \geq 600$ МПа, $\sigma_{\text{T}} \geq 470$ МПа, $\delta > 20\%$, $K_{\text{CU}}-15^{\circ}\text{C} = 0,9$ МДж/м², $K_{\text{CU}}-60^{\circ}\text{C} = 0,65$ МДж/м².

Сталь 08Г2МФБ также предназначена для изготовления газопроводных труб.

В СССР задача создания высокопрочных и хладостойких сталей и их эффективного использования в строительстве решена благодаря применению сталей с карбонитридным упрочнением, легированных недефицитным для нашей страны ванадием в сочетании с азотом и алюминием.

5. Арматурные стали

Арматурная сталь в виде стержней, гладких и периодического профиля, применяется для армирования железобетонных конструкций. Последние бывают ненапряженными и предварительно напряженными. Арматурные стержни в предварительно напряженной железобетонной конструкции работают на растяжение и испытывают большие нагрузки. В зависимости от напряжений применяют сталь разных классов прочности. Арматурные стали горячекатаные поставляют по ГОСТ 5781—82, а термомеханически и термически упрочненные — по ГОСТ 10884—81.

В табл. 12 приведены гарантируемые механические свойства для семи классов арматурных сталей и рекомендуемые в каждом классе стали и их обработка.

Стали классов АI, АII и АIII используют для ненапряженных конструкций, а более высокопрочные стали классов АIV и выше применяют для армирования предварительно напряженного железобетона. Горячекатаные стали удовлетворяют требованиям классов от АI до AV. По мере увеличения класса прочности возрастает степень легирования сталей.

На металлургических заводах СССР в процессе производства стали широко применяется термическое упрочнение арматуры. Технология термоупрочнения подобна технологии термоупрочнения и прокатного нагрева сталей для строительных металлоконструкций. Термическое упрочнение стержневой арматуры проводят на выходе стержня из прокатной клетки. На специальных устройствах осуществляется вращающее охлаждение, обеспечивающее самоотпуск стали. Применяемая технология позволяет использовать эффект высокотемпературной термомеханической обработки'. В результате термоупрочнения получается мелкозернистая структура с дисперсной феррито-карбидной смесью, что обеспечивает требуемую прочность в сочетании с высокими характеристиками пластичности (в том числе равномерного удлинения). Термическое упрочнение позволяет повысить на один-два класса прочности уровень свойств определенной стали по сравнению с горячекатаным состоянием, что обеспечивает экономию легирующих элементов и снижение себестоимости арматуры. Благодаря термическому упрочнению были созданы арматурные стали классов AVI и AVII. Высокопрочная арматурная сталь может подвергаться коррозионному растрескиванию под напряжением. Для повышения сопротивления этому явлению применяют индукционный нагрев для получения высокоотпущенного состояния в поверхностных слоях арматурных стержней, а также используют стали с высокой устойчивостью против коррозионного растрескивания в высокопрочном состоянии (20ХГС2). Термическое упрочнение арматурной стали позволяет получить экономию металла в среднем на 22 %.

Т а б л и ц а 12. Механические свойства (не менее) некоторых арматурных сталей

Класс стали	σ_B	σ_T	δ_5	δ_{10}	Испытание на изгиб в холодном состоянии	Рекомендуемая сталь		
	МПа		%			диаметр оп- равки (d — диаметр стержня)	горячекатаное состояние	термомеханически в термически уп- роченное состоя- ние
A-I	380	240	25	—	180	0,5d	ВСт3сп; ВСт3пс; ВСт3кп; Ст3сп, Ст3пс, Ст3кп	—
A-II	500	300	19	—	180	3d	ВСт3сп, ВСт3пс, 18Г2С, 10ГГ	—
A-III	600 (600)	400 (450)	14 (14)	—	90 (90)	3d (3d)	35ГС; 25Г2С	ВСт5сп, ВСт5пс
A-IV	900 (800)	600 (600)	6 (9)	2 (2)	45 (45)	5d (5d)	80С; 20Х2ГЦ	25Г2С, 10Г2С, 20ХГ2, 08Г2С, 20ГС; 10Г2С;
A-V	1050 (1000)	800 (800)	7 (7)	2 (2)	45 (45)	5d (5d)	23Х2Г2Т	20ГС; 10Г2С; 20Г2С; 08Г2С;
A-VI	(1200)	(1000)	(6)	(2)	(45)	(5d)	—	20ХГ2 20ГС; 20Г2С;
A-VII	(1400)	(1200)	(5)	(1,5)	(45)	(5d)	—	20ХГ2 20Г2С; 20ХГ2 23Х2Г2Т

Примечание. В скобках указаны гарантируемые свойства в термомеханически и термически упрочненном состоянии, без скобок — в горячекатаном состоянии.

Глава XIII

СТАЛИ ДЛЯ ХОЛОДНОЙ ШТАМПОВКИ

В машиностроении большое число деталей и изделий изготавливают из листовой стали методом холодной штамповки, при этом происходит весьма сложная глубокая вытяжка

металл. Такая штамповка наиболее широко применяется в автомобилестроении; около 50 % массы легкового автомобиля составляют детали, изготовленные этим методом. Глубокая вытяжка листовой стали применяется также при изготовлении консервных банок, эмалированной посуды и многих бытовых и промышленных изделий.

Стали для холодной штамповки должны обеспечивать высокую штампуемость при изготовлении деталей сложной формы и высокое качество поверхности для последующего нанесения покрытия. Для некоторых деталей (например, крыльев, дверей, капота и других несущих деталей кузова автомобиля) прочность готовых изделий не имеет существенного значения. В этом случае применяют мягкие низкоуглеродистые нестареющие холоднокатаные стали. Для ряда других деталей (например, лонжеронов, стоек корпуса, дисков колес и других несущих нагрузку частей автомобиля) требуется повышенная прочность изделий. Для этих целей наиболее перспективны двухфазные феррито-мартенситные стали.