

# РАСТВОРИМОСТЬ КАРБИДНЫХ ФАЗ И ОДНОРОДНЫЙ РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА В ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЯХ

Н.Б. Кириллов

Рассматриваемые в настоящей работе высокохромистые инструментальные стали марок X12, X12BM, X12M, X12Ф1 и им подобные, содержащие в соответствии с ГОСТ 5950-73 обычно 11,0-13,0 % хрома, 1,0-2,8 % углерода, а также молибден, ванадий, вольфрам, азот, титан и другие легирующие элементы, предназначены для изготовления инструментов для деформирования в холодном или относительно невысоко нагретом состоянии.

Достаточно частое и широкое применение высокохромистых инструментальных сталей на производстве обусловлено рядом причин и спецификой их свойств. Главным их недостатком является значительная карбидная неоднородность. Она наиболее значительна в крупном профиле, то есть в том, который чаще всего используют для штампов. Снизить карбидную неоднородность можно, по нашему мнению, за счет термической обработки, если добиться существенного растворения карбидной фазы при нагреве.

Основным легирующим элементом в рассматриваемых сталях типа X12 является Сг, а дополнительными - обычно W, Мо, V. Атомнокристаллическое строение хрома подобно  $\alpha$ -Fe. Сплавы системы Fe-Сг в твердом состоянии образуют непрерывный ряд однородных твердых растворов [1]. При наличии углерода, с которым железо образует ограниченные твердые растворы, можно говорить о влиянии легирующих элементов на смещение точек E и S диаграммы Fe-C. Линия предельной растворимости карбидов (углерода) в аустените ES под влиянием легирования Сг (а также W, Мо, V) сдвигаются влево, в сторону меньших концентраций углерода [2]. Одновременно снижается и линия солидус ( $A_4$ ), область  $\gamma$ -фазы сужается.

В работах [3-6] достаточно подробно исследовали сплавы системы Fe-Сг-C. Были построены разрезы диаграмм для этой системы.

Существуют классификации хромистых сталей по структурным признакам [7-9], показывающие, что сталь, содержащая более 1% углерода и 10% хрома, относится к ледебуритному (карбидному) классу.

В зависимости от содержания углерода и хрома, их соотношения в хромистых сталях образуются различные карбиды, положение границ областей существования которых приведено в работе [10].

В реальных инструментальных высокохромистых сталях вопрос о растворимости карбидов сложен, так как он связан как с влиянием большого количества элементов, содержащихся в реальной стали, так и с химической неоднородностью (ликвацией) стали. Отмечается [2, 11-13], что наличие скопления карбидов приводит при закалке к возникновению областей концентрационной неоднородности твердого раствора. В высоколегированных сталях вследствие малой скорости диффузионных процессов эти области сохраня-

ются и при значительных временах аустенитизации. Как было показано рядом исследователей (С.С. Штейнбергом, Л.И. Миркиным, Малем и др.), распадом карбидов в аустените не заканчивается процесс образования аустенита. Непосредственно за диссоциацией карбида там, где он ранее находился, образуется зона с резко повышенной концентрацией по углероду и легирующим элементам. В связи с тем, что диффузионное выравнивание концентрации отстает от процесса диссоциации, создаются многочисленные местные градиенты концентрации. Причем, повышенное содержания хрома в стали приводит к замедлению процессов диффузии. Кроме того, при аустенитизации стали сначала происходит гомогенизация по углероду, а затем уже по легирующим элементам [14]. При высоких температурах можно наблюдать и оплавление границ зерен, сначала отдельных, а затем повсеместно [15]. Причем, это явление наблюдают даже в таких сравнительно низколегированных хромистых сталях, как шарикоподшипниковые [12]. Указывают на возможность гомогенизации до деформации для улучшения карбидного строения стали [12].

Из работ С.С. Штейнберга и В.И. Зюзина, А.П. Гуляева следует, что общая легированность аустенита, в том числе в сталях типа X12, зависит как от температуры, так и от времени выдержки стали перед закалкой. Участки аустенита, прилегающие к карбидам, более обогащены легирующими элементами и углеродом, чем удаленные от них. Этим объясняют и неравномерность распада аустенита в сталях, закаленных от предельно высоких температур. Увеличение выдержки в аустенитной области ведет к непрерывному снижению температуры начала мартенситного превращения. Растворимость карбидов зависит и от их размеров и формы [2]. Установлено, что по температуре растворения карбидов при нагреве стали все карбидообразующие элементы можно расположить в ряд в следующей восходящей последовательности: Mn, Tc, Re, Cг, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti ... [16]. Существует связь между положением элемента в этом ряду и его сродством к углероду с Периодическим законом Д.И. Менделеева.

Некоторые исследователи считали, что карбиды (вернее, фазы внедрения) тантала, ниобия, титана и тем более циркония и гафния при любых температурах нагрева в твердой стали не растворяются [16]. А.Г. Рахштадт и К.А. Ланская показали, что растворимость карбидов ванадия резко возрастает при температурах выше 1100 °С, и они практически полностью растворяются при 1200°С. Работы, проведенные в свое время в ЦИМ, показали чрезвычайную стойкость карбидов титана в стали. Они оставались нерастворенными даже после закалки от температуры 1800 °С. Считают, что Nb, Ta, Ti, Zr и Hf образуют карбиды еще в жидкой стали и в значительных количествах они растворяются лишь при температурах, близких к температуре плавления стали [16]. По данным [7], карбиды и нитриды титана устойчивы только до 1200-1250 °С. По мнению Ф.Ф. Химушина, карбиды титана не переходят в твердый раствор при нагревах до 1250-1300°С. Дальнейшие исследования [17] привели к выводам, что растворение подобных карбидов и нитридов протека-

ет при температуре выше 1050-1100°C, введение в сталь марганца или хрома способствует растворению этих фаз при закалке с относительно низких температур (950°C).

Таким образом, карбиды хрома, являющиеся основной карбидной фазой в изучаемых высокохромистых сталях, относятся к достаточно легко растворимым при нагреве. Вопрос стоит о предельной их растворимости. В работе [18] приводятся данные о количестве карбидов типа  $Me_7C_3$  в стали марки X12Ф1, определяемом методами карбидного осадка после закалки с температур 950-1200°C. Имеет место интенсивное растворение карбидов при температурах 1150-1200 °C. В работе есть расхождение между количеством карбидов в фазовом осадке после закалки с 1200 °C (5 %) и количеством хрома в  $\alpha$ -фазе (10,1% из общего 11,8% хрома в стали). По данным [19], в стали отмечено значительное растворение карбидов уже при 1100 °C, а в работе [20] указано, что при 1200 °C в стали осталось 1 % карбидов. В работе [21] отмечается, что после закалки с 1200°C имеется 4 % избыточных карбидов.

Указывают [11] на пониженную температуру плавления эвтектики (1190 - 1210°C) в высокохромистых сталях, особенно в центральных зонах слитков и ухудшение растворимости карбидов при наличии грубых строчек эвтектических карбидов. Отмечается [20] малоизученность вопроса о влиянии высокотемпературной обработки на стали с 12 % хрома.

Следовательно, хромистые карбиды, являющиеся основной карбидной фазой в сталях типа X12, относятся к сравнительно легко растворимым. Есть малочисленные и несколько противоречивые данные о растворимости карбидов данного типа при температурах около 1200 °C и полностью отсутствуют исследования о поведении карбидов при температурах вблизи начала оплавления границ зерен. Отмечаются трудности с достижением полной растворимости при закалке в связи с неоднородным строением стали.

На примере наиболее широко применяемой на практике стали марки X12Ф1 как промышленных, так и лабораторных плавов рассмотрим результаты исследований по растворимости карбидов.

Фазовым физико-химическим анализом была проведена оценка количества карбидной фазы в этой стали. Общее количество карбидной фазы в отожженной стали составляет 14,11 % (масс.). Рентгеноструктурный анализ установил наличие в стали только карбида типа  $Me_7C_3$ . Твердость карбида  $Me_7C_3$  по результатам многократных замеров составляет  $H_{0,196} = 10390-16640$  МПа. Микроструктурный анализ позволяет утверждать, что в стали имеется еще незначительное количество карбидов ванадия и титана и карбонитридов титана. Отожженные образцы нагревали до 900 - 1350°C. Выдержки при этих температурах варьировали от принятых на практике при закалке этих сталей в сечениях 10-15 мм (2 мин) до 25 ч. Изучали в первую очередь влияние температуры нагрева, а затем уже выдержек на изменение количества, формы и размеров карбидов. Нагрев и выдержки исследуемого материала при сравнительно низких температурах (900 - 1350°C) привели к некоторому растворе-

нию карбидной фазы, причем этот процесс затронул только самые дисперсные карбиды, количество которых в структуре уменьшилось. Возможно, что идет растворение и более крупных карбидов и даже их сфероидизация, но определить это визуально не представлялось возможным. Даже многочасовые выдержки не приводят к каким-то качественным сдвигам в процессе растворения. Нагрев до температуры  $1050^{\circ}\text{C}$  несколько меняет вид структур. Дисперсных карбидов уже не остается, начинают уменьшаться в размерах и более крупные, но особого влияния на утолщенные карбидные прослойки и скопления карбидной фазы нагрев до этих температур не оказывает. Увеличение времени выдержки позволяет несколько уменьшить количество карбидов в стали в связи с большей диффузионной подвижностью атомов легирующих элементов.

Наиболее интенсивное протекание процессов растворения карбидов отмечено при температурах  $1150^{\circ}\text{C}$  и выше. При  $1150^{\circ}\text{C}$  в структуре стали полностью отсутствуют карбиды в пространстве между карбидными полосами. Значительно уменьшается количество карбидов в карбидных прослойках и в местах их скоплений. Однако, например, окисление поверхности шлифа в нагретой воздушной атмосфере позволяет выявить существенную ликвацию  $\gamma$ -твердого раствора по хрому. В местах, прилегающих к карбидной фазе, окраска твердого раствора светло-желтая, переходящая в белую окраску карбида, а между карбидными полосами она может быть и темно-желтой.

Увеличение температуры нагрева до  $1180$ – $1220^{\circ}\text{C}$  приводит к еще большему утоньшению карбидных полос и рассасыванию их скоплений. Процесс растворения интенсифицируется в связи со значительным увеличением скорости диффузии. В структуре остаются в основном наиболее крупные карбиды, а также и некоторое количество более мелких в местах скопления их в исходном состоянии.

Проведена оценка влияния времени выдержки при температурах  $1200$ – $1220^{\circ}\text{C}$ . В результате этого получено, что при выдержках  $0,5$ – $1,0$  ч твердый раствор имеет сильно выраженную химическую неоднородность не только в пределах граница-тело зерна, но и в самом зерне. Только многочасовые выдержки снижают эту неоднородность.

Было исследовано поведение карбидов при температурах, близких к линии солидус. Нагрев образцов до  $1285^{\circ}\text{C}$  приводит в сталях с грубополосчатым строением (балл карбидной неоднородности до 5) одновременно к растворению карбидной фазы и появлению жидкой фазы. Причем, первые порции жидкости можно обнаружить и при температуре  $1230^{\circ}\text{C}$ . В первую очередь жидкая фаза появляется в местах скопления карбидов, около крупных нерастворившихся карбидных включений. Строение ее может быть разнообразное: как в виде прослоек по границам зерен, так и в виде развитых веерообразных образований.

Нагрев выше  $1250^{\circ}\text{C}$  ведет к сильной интенсификации процесса растворения карбидов. В теле зерна даже при малых выдержках длительностью

2-5 мин уже не наблюдается остатков карбидной фазы, но зато по границам зерен образуется фактически везде жидкая фаза, причем в отдельных местах эта жидкая прослойка более утолщенная, что связано, видимо, с наличием здесь в исходном состоянии карбидных скоплений.

Проведенное исследование растворимости карбидной фазы при температурах, близких к началу оплавления границ зерен, в сталях с исходным достаточно однородным и относительно равномерным распределением карбидной фазы (балл карбидной неоднородности 1 по ГОСТ 5950-78) показало возможным достижение при нагреве более высоких температур аустенитизации без появления жидкой фазы. В результате этого получено было достаточно полное растворение карбидов при нагреве до 1240-1245 °С. Достижение такого результата в сталях с благоприятным расположением карбидов, видимо, надо объяснить тем, что отсутствие грубых карбидных скоплений уменьшает и ликвидацию стали по хрому в процессе растворения. Легирующие элементы, входящие в состав карбида  $Me_7C_3$ , после диссоциации и растворения диффундируют на незначительные расстояния, практически они остаются в области твердого раствора, окружающего карбид. В результате этого температура начала оплавления границ зерен повышается, температурный интервал оплавления границ зерен сужается до 5-10 °С. Явление достаточно полного растворения карбидов зафиксировано в очень узком температурном интервале в непосредственной близости от температуры оплавления границ зерен.

Наличие в стали значительной карбидной неоднородности, например, оцениваемой баллом 4-5, приводит при нагреве до температуры на 20-30 °С ниже линии солидус к появлению жидкой фазы в местах их скопления в исходном состоянии. Это можно объяснить тем, что в местах скопления карбидов при растворении их повышается значительно содержание углерода (и хрома) и по химическому составу эти микрзоны оказываются находящимися правее на диаграмме Fe-Cr-C. А так как линия солидус с увеличением в сплаве углерода понижается, то попадаем в область L +  $\gamma$ . Таким образом, интервал оплавления границ зерен расширяется и достигает 25-30 °С. При исследовании сталей с еще большей карбидной неоднородностью (балл карбидной неоднородности 7) отмечено, что температура начала оплавления границ зерен понижается уже до 1200-1220 °С, а интервал оплавления границ расширен до 40-50 °С.

Следует отметить, что на наличие температурного интервала оплавления границ зерен обращали внимание и в хромистых шарикоподшипниковых сталях и сплавах типа X12 [6, 16 и др.], но речь шла в этих работах о слитках при их деформировании ковкой или прокаткой. Наличие разброса по температурам начала оплавления границ зерен заставляет снижать рекомендуемые температуры нагрева под горячую пластическую деформацию. Нами же установлено подобное явление и для уже деформированных заготовок.

При температурах выше 1180 °С наблюдается существенный рост зерна,

причем следует отметить и возникающую значительную разнотерность. Рост зерна даже при нагревах до 1220°C и многочасовых выдержках не превышает балла 5 (по ГОСТ 5639-65), что свидетельствует о не очень сильном его росте. Более значительный рост зерна отмечен при температурах 1230-1240°C, когда в стали с благоприятным расположением карбидной фазы идет интенсивное растворение карбидов. При нагреве стали выше 1250°C, то есть до области повсеместного оплавления границ зерен, зерно вырастает в основном до размеров, которые регламентируются между карбидными строчками в исходном состоянии.

Был проведен фазовый физико-химический анализ количественной оценки содержания карбидов в стали в зависимости от параметров нагрева и качественного анализа состава и типа фаз. В связи с тем, что целью исследования было обнаружение путей подавления карбидной неоднородности и определение предельной растворимости углерода (карбидов) в сталях рассматриваемого класса и с учетом отмеченных выше трудностей с достижением однородного  $\gamma$ -твердого раствора, была принята выдержка при нагревах длительностью 1-3 ч. Аустенитизацию образцов для фазового анализа проводили при температурах 900-1280°C.

Пересчет с количества легирующих элементов в фазовом осадке на содержание карбидов типа  $Me_7C_3$  в стали, учитывая постоянство соотношения между атомами углерода и металла в нем, позволил построить зависимость, отражающую изменение содержания карбидной фазы в стали от температуры нагрева (табл. 1).

Таблица 1

**Влияние режима аустенитизации на количество карбидной фазы в стали марки X12Ф1**

Длительность выдержки, ч	Содержание карбидной фазы типа $Me_7C_3$ , % (масс.), при температуре нагрева, °C								
	900	1050	1150	1200	1220	1230	1245	1260	1260
	Сталь с карбидной неоднородностью в исходном состоянии, соответствующей 5-ому баллу								
0,25	-	-	-	-	-	5,20	-	-	-
1	-	-	7,65	7,14	6,52	-	-	-	4,09
3	11,16	9,01	7,34	-	5,68	-	-	4,41	-
	Сталь с карбидной неоднородностью в исходном состоянии, соответствующей 1-ому баллу								
3	-	-	-	-	-	-	0,35	-	-

Для оценки, достигнута ли предельная растворимость карбидов при нагреве до конкретных температур, был проведен эксперимент по изотермическому распаду твердого раствора после нагрева до 1220°C, 3 ч при темпера-

турах 900, 1050, 1150°C с изотермической выдержкой продолжительностью 0,5, 1, 3 ч. Данные о перераспределении карбидной фазы при нагревах и изотермических выдержках представлены в табл. 2. Получено удовлетворительное сходство результатов по фазовому анализу содержания карбидов в стали при нагреве и охлаждении.

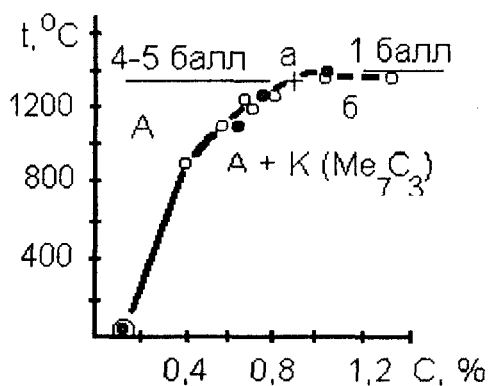
Таблица 2

**Перераспределение карбидной фазы при изотермической выдержке после глубокой аустенитизации (1200 °С, 3 ч)**

Длительность изотермической выдержки, ч	Содержание карбидной фазы типа $Me_7C_3$ , % (масс.), при температуре изотермической выдержки, °С		
	900	1050	1150
0,5	8,13	9,57	7,27
1	8,92	10,28	8,17
3	9,13	-	8,00
25	9,41	-	-

В целом полученные результаты позволяют говорить об определении растворимости карбидов в стали X12Ф1 и разрешают установить положение кривой растворимости углерода (карбидов) в ней.

При наличии в стали исходного неоднородного карбидного строения не удается нагреть сталь до достаточно высоких температур и в структуре остается часть избыточных нерастворившихся карбидов. Такому неоднородному состоянию исходного материала отвечает кривая, изображенная на рисунке.



Растворимость углерода в стали марки X12Ф1 в зависимости от температуры нагрева и карбидной неоднородности в исходном состоянии: а - 1 балл, б - 4-5 баллов карбидной неоднородности (выдержка: + - 0,25; • - 1; o - 3 ч).

Таким образом, проведенное исследование по изучению растворимости карбидов в стали X12Ф1 дало возможность определить параметры нагрева, позволяющие подавить или значительно уменьшить карбидную неоднородность в исходном состоянии. Этот режим получил в дальнейшем название «глубокая аустенитизация».

Температуры нагрева для наиболее полного растворения карбидной фа-

зы должна быть как можно выше, но допустимая температура нагрева, как было показано ранее, зависит от исходной карбидной неоднородности стали. При благоприятном относительно однородном распределении карбидной фазы сталь допустимо нагревать до 1230-1240°C, получая при этом достаточно полное растворение карбидной фазы. При балле карбидной неоднородности 4-5 нагрев можно вести не выше 1220°C. При более сильно развитом неоднородном карбидном строении температура аустенизации должна быть понижена до 1200°C и даже ниже.

Кроме температуры нагрева существенное значение имеет и длительность выдержки. Так как обычно сталь марки X12Ф1 и ей подобные композиции применяют для изготовления крупных штампов и инструмента, то и в качестве заготовок берут достаточно крупный сортамент, отличающийся значительной карбидной неоднородностью. В силу этих причин при аустенизации заготовок длительность выдержек регламентирует достижение достаточно однородного химического состава  $\gamma$ - твердого раствора, что подтверждает и локальное рентгеноспектральное исследование образцов на установке «САМЕВАХ».

Разработанный технологический процесс термической обработки, позволяющий подавить или значительно уменьшить карбидную неоднородность в стали марки X12Ф1, дал возможность получить достаточно однородный  $\gamma$ -твердый раствор с последующей фиксацией его при комнатной температуре путем ускоренного охлаждения.

Дальнейшее исследование позволило установить особенности распада пересыщенного  $\gamma$ -твердого раствора и предложить режимы старения фазы.

Следовательно, можно управлять степенью карбидной ликвации в рассматриваемых высокохромистых сталях. При этом можно переводить ту и иную часть карбидной фазы в твердый раствор или добиваться ее выделения при старении в желаемой форме и с заданной степенью дисперсности и равномерности. Структурное же состояние основ стали (матричного твердого раствора) при комнатной температуре зависит от содержания сталей после данной термической обработки и может быть охарактеризовано при помощи диаграммы Шеффлера.

Оценивая полученные данные, следует признать, что наиболее удовлетворительный режим старения находится в интервале температур 700-750°C при длительности его 1-5 ч. Такой режим старения позволяет получить достаточно однородное и равномерное распределение карбидной фазы при одновременном снижении твердости до уровня отожженного материала.

Таким образом:

-установлены температурно-временные закономерности растворения и выделения карбидов  $Me_7C_3$  в инструментальных сталях типа X12 в интервале температур 400-1280°C;

-определена растворимость углерода (карбидов) при высоких температурах (в аустените) и установлено положение кривой предельной растворимости



мости, что позволяет регламентировать содержание углерода в высокохромистых сталях в обеспечении равномерного однородного распада твердых растворов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. Изд.2-е/ Пер. с англ. -М.: Металлургия, 1973.- 760 с.
2. Раузин Я.Р. Термическая обработка хромистой стали. Изд. 4-е. -М.: Машиностроение, 1978.- 278 с.
3. Tofaute W., Sponheuer A., Bennek H., Umwandlungs-, Hartungs- und Anlassvorgänge in Stählen mit Gehalten bis 1% C und bis 12% Cr // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1934/1935. 8. H. 11. S. 499-506.
4. Tofaute W., Kuttner C., Buttinghaus A. Das System Eisen- Chrom- Chromkarbid  $Cr_7C_3$ - Zementit // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1935/ 1936. 9. H. 12. S. 607-617.
5. Koch W., Wiester H., Untersuchungen über die Ursache der Anlassbeständigkeit sonderkarbidhaltiger Stählen // Stahl und Eisen. 1949. 69. N3. S. 80-86.
6. Bungardt K., Kunze E., Korn E., Untersuchungen über den Aufbau des Systems Eisen-Chrom- Kohlenstoff // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1958. 29. H. 3. S. 193-203.
7. Гудремон Э. Специальные стали. Т.1 - М.: Металлургия, 1966. -736 с.
8. Рапатц Ф. Качественная сталь. -Л.- М. : Металлургия, 1938.- 352с.
9. Schumann H. Metallographie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. -7. Verb. Auflage. Leipzig.- 1969.
10. Лившиц Б.Г., Попов К.В. Уточнение диаграммы состояния системы Fe-C-Cr // Доклады АН СССР. 1950. Т. XIX. №4.-С. 633-635.
11. Позняк Л.А., Скрынченко Ю.М., Тишаев С.И. Штамповые стали.- М.: Металлургия, 1980.- 244с.
12. Голиков И.Н. Дендритная ликвация в стали. -М.: Металлургиздат, 1958.- 206с.
13. Ершов Г.С. Микронеоднородность металлов и сплавов.- М.: Металлургия, 1985.- 214с.
14. Кришталл М.Л. Диффузия в металлах и сплавах//МиТОМ.-1973. - N3.-С.71-78.
15. Разрушение ледебуритной стали при горячей пластической деформации / В.П. Никитин, А. Борисов, С.И. Булат, В.В. Зайцев // МиТОМ. - 1977. - №5. - С.-58-60.
16. Завьялов А.С., Палей Е.Я. Типы карбидов конструкционных сталей и процессы их образования и растворения // Металловедение. - Л.: Судпромгиз, 1957.- С.220-252.
17. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионностойких сталей и сплавов.- Челябинск: Металлургия, 1988.-656с.
18. Гуляев А.П., Санчук Я.Э. Рентгенографическое исследование высокохромистой стали // ЖТФ. - 1952. - XXII. - Вып.11. - С.1718-1725.
19. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. Изд. 5-е.- М.: Металлургия, 1983.- 526с.
20. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. Изд. 3-е.-М.: Металлургия, 1968.- 568 с.
21. Шулепникова А.Г. Абразивный износ и микроструктура стали // МиТОМ. - 1962. - N10. - С.5-8.