

УДК 544.01,544.02

ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НОВОЙ КОМПОЗИЦИИ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ

© В. И. Титов¹, Л. В. Тарасенко², А. Н. Уткина¹, А. Б. Шалькевич¹*Статья поступила 1 апреля 2014 г.*

Определен основной тип карбида для создания высокоуглеродистой износостойкой конструкционной стали без применения химико-термической обработки. С учетом фазового состава матрицы после закалки рекомендованы предварительные интервалы легирования высокоуглеродистой конструкционной стали для зубчатых колес.

Ключевые слова: фазовый физико-химический анализ; карбидные фазы; стали; зубчатые колеса; химико-термическая обработка.

В России произошло резкое падение потребления специальных сплавов и сталей, что привело к консервированию производства и утере уникальных технологий изготовления прецизионных сплавов и специальных приборных сталей [1]. Эта проблема коснулась разработки материалов для агрегатов авиационной техники, в частности зубчатых колес.

Основные направления развития авиационных материалов и технологий на данном этапе изложены в работах [2 – 7].

В настоящее время для увеличения ресурса работы зубчатых колес при повышенных эксплуатационных нагрузках изделий авиационной техники возникла необходимость разработки новой стали, основное требование к которой состояло в том, что при твердости $\geq 60HRC$, после отпуска при 180 – 250 °С она должна иметь примерно вдвое большую износостойкость, чем существующие цементуемые стали, в частности ЭИ415 (20Х3МВФ). При этом уровень механических свойств должен быть не ниже, чем в данной стали.

Такое существенное повышение износостойкости не может быть достигнуто при использовании способа цементации на любых составах сталей, так как износостойкость обеспечивается в основном свойствами матричной фазы — цементита. Следует также отметить, что процесс химико-термической обработки многостадийен и трудоемок [8, 9]. Азотосодержащие

стали для изготовления зубчатых колес не применяют [10 – 13]. Следовательно, необходимо было переходить к другим типам карбидов с более высокими твердостью и модулем упругости (табл. 1), сохраняя при этом повышенное содержание углерода, т.е. создавать высокоуглеродистую легированную сталь [14 – 15].

На первом этапе были использованы теоретические положения из монографии Я. М. Потака [16], в которой развивалась идея о преимуществе высокоуглеродистых сталей перед цементуемыми, а также опыт разработки высокоуглеродистых сложнлегированных инструментальных сталей школы Ю. А. Геллера [17].

Износостойкость сталей, как известно, определяют следующие факторы, относящиеся как к карбидам, так и к матрице: 1) твердость и модуль упругости карбидов, их количество, размеры и распределение в матрице; 2) твердость мартенсита, зависящая от содержания углерода, его субструктура и теплостойкость.

Цементит (даже легированный) имеет наименьшую твердость среди карбидов в сталях. Для получения качественного скачка в повышении износостойкости необходимо формировать в стали специальные

Таблица 1. Твердость и модуль упругости карбидов

Карбид	$HV, \text{МПа} \cdot 10^3$	Модуль упругости, ГПа
Fe_3C	8,4	310
Cr_7C_3	10	380
VC	24	430
TiC	29	460

¹ ФГУП ВИАМ, Москва, Россия.

² МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия;
e-mail: vitaero@mail.ru

карбиды с более высокими уровнями твердости и модуля упругости, чем у цементита, что получить в процессе химико-термической обработки невозможно.

При выборе новой композиции ориентировались на стали с объемной термообработкой типа инструментальных Х6Ф, Х12Ф1, Х12М. В этих сталях износостойкость обеспечивают карбиды M_7C_3 на основе хрома и MC на основе ванадия.

Поскольку разрабатываемая сталь должна быть конструкционной, то предварительно оценивали уровень необходимых механических свойств. Так, ударная вязкость может иметь требуемый уровень $>0,2$ МДж/м² при балле зерна 8 – 11. Это достигается, если температура закалки не превышает температуру растворения вторичных карбидов.

Предел выносливости, необходимый для деталей типа зубчатых колес, зависит в значительной степени от количества, размеров и распределения карбидов. Другими факторами, влияющими на предел выносливости, являются состояние поверхности (остаточные напряжения сжатия и шероховатость), количество неметаллических включений, остаточного аустенита, а также размер зерна. При прочих равных условиях стали с равномерно распределенными частицами карбидов имеют предел выносливости, составляющий 30 – 40 % от предела прочности при статическом изгибе, а с неравномерно распределенными крупными частицами карбидов — только 20 %.

Для обеспечения необходимого уровня перечисленных свойств в высокоуглеродистой стали необходимо учитывать не только все параметры карбидной фазы, но и легированность мартенсита.

Особенность выбора композиции новой стали состояла в том, что после нагрева под закалку в ней сохраняется до 10 – 20 % карбидов, состоящих из значительных части углерода и легирующих элементов. Твердый раствор, обедненный всеми элементами, после нагрева под закалку может иметь различную структуру: мартенсит, мартенсит с остаточным аустенитом или даже феррит.

Задача первого этапа разработки стали с повышенной износостойкостью состояла в выборе типа карбида, а также интервалов легирования с учетом структуры матричных фаз [18 – 24].

Таблица 2. Химический состав исследованных плавков

Номер плавки	Содержание легирующих элементов*, % масс.		
	C	Cr	V
1	1,70	5,9	6,0
2	2,00	5,9	6,1
3	2,00	7,7	5,8
4	1,90	7,8	9,2
5	1,67	9,4	6,0
6	1,85	10,5	10,0

* Во всех плавках содержание молибдена 0,60 – 0,65 % масс.; в плавке 6 – 0,7 % масс.

Исследованы шесть экспериментальных лабораторных плавков (табл. 2), которые выплавлены в открытых индукционных печах с последующим электрошлаковым переплавом. Электроды, прокованные на прутки, подвергали ступенчатому отжигу. После чего изготавливали образцы для исследования и механических испытаний на износостойкость, ударную вязкость, статический изгиб и усталостную прочность.

Нагрев под закалку проводили от температур 1100 – 1150 °С с охлаждением в масле; отпуск — при 180 – 250 °С.

Фазовый физико-химический анализ (ФФХА) состоял из следующих этапов:

электрохимическое изолирование фаз с металлических образцов (изолированная фаза — порошок различной степени дисперсности);

рентгеноструктурный анализ этих фаз;

количественное определение содержания химических элементов в изолированных фазах.

Содержание химических элементов определяли атомно-абсорбционным методом из жидких проб. Традиционно анализируемые твердые пробы переводили в азотнокислый или солянокислый растворы. Спецификой исследований было то, что анализ следовало проводить из жидких сернокислых проб, поскольку труднорастворимый осадок изолированных фаз переводят в раствор сплавлением с бисульфитом калия и последующим выщелачиванием плава в 5 %-ный раствор серной кислоты. Для этого было изучено влияние концентрации серной кислоты на величину атомно-абсорбционного сигнала. В результате проведенной работы [25] было показано, что для получения корректных результатов анализа необходимо поддерживать одинаковую концентрацию серной кислоты в стандартных растворах и анализируемой пробе.

Количественными параметрами являлись:

количество карбида К, % масс.;

содержание углерода, хрома, ванадия и молибдена в карбидах, % масс. — $[C]_{К}, [Cr]_{К}, [V]_{К}, [Mo]_{К}$.

Для твердого раствора (мартенсита или мартенсита совместно с остаточным аустенитом) количественными параметрами являлись концентрация каждого элемента, % масс.: $[C]_{тв.р}, [Cr]_{тв.р}, [V]_{тв.р}, [Mo]_{тв.р}$. Эти концентрации определяли как разность между содержаниями элемента в стали и в карбиде по соотношению

$$[C]_{тв.р} = [C]_{сталь} - [C]_{К}, \% \text{ масс.},$$

где $[C]_{тв.р}$ — содержание углерода в мартенсита после образования карбидов, % масс.; $[C]_{сталь}$ — общее содержание углерода в стали, % масс.; $[C]_{К}$ — содержание углерода, связанное в карбид, % масс.

Объемное количество аустенита определяли рентгеноструктурным анализом монолитных образцов и магнитным — методом Штеблеяна.

Для расчета содержания углерода, связанного в карбид ванадия, а также количества ванадия, оставшегося в твердом растворе, необходимо было определить стехиометрию VC. Известно, что нелегированный карбид ванадия может иметь составы: $VC_{0,75}$ ($a = 0,4131$ нм) и $VC_{0,88}$ ($a = 0,4165$ нм). В исследованных сталях карбид ванадия был легированным. Поэтому его стехиометрия определена на основании измерения параметра его кристаллической решетки, химического состава и с учетом тех изменений в параметре решетки, которые вносит каждый атомный процент элемента, легирующего карбид. В табл. 3 приведены химический состав карбида ванадия, а также экспериментальные величины параметра решетки. Полученные данные соответствуют стехиометрии соединения $VC_{0,88}$.

В инструментальных сталях износостойкость прямо пропорциональна количеству карбидной фазы. Наибольший эффект увеличения количества карбида обеспечивает повышение в стали хрома. Однако для разрабатываемой стали, которая должна являться конструкционным материалом, подобный путь, скорее всего, неприемлем, так как при 12 % масс. хрома в стали образуется эвтектика скелетообразной формы, которая трудно раздробляется при горячей деформации. В связи с этим карбидная неоднородность в стали с 12 % Cr и 1 % V выше, чем в стали с 6 % Cr и 4 % V [17].

При разработке новой стали было решено получить более высокую износостойкость за счет преобладания количества карбида ванадия над карбидом хрома. Так, в инструментальной стали X6Ф4М в общей сумме карбидов (16 %) доля карбида VC составляет половину. Это обеспечивает лучшую ковкость, так как эвтектика имеет веерообразную форму и не образует сплошной сетки; более высокую износостойкость, так как карбид VC более твердый, чем карбид M_7C_3 на основе хрома, а размеры его частиц в 2 – 3 раза меньше, чем карбида M_7C_3 .

В данной работе экспериментальные плавки варьировали по содержанию хрома от 5,9 до 11,7 %, ванадия — от 6,1 до 10,1 %, углерода — от 1,7 до 2,0 % (см. табл. 1). Предполагали, что при равном массовом содержании хрома и ванадия в стали, которую условно обозначили как X6Ф6, будет преобладать карбид ванадия. Это связано с термодинамическими свойствами карбида ванадия, его большей карбидообразующей способностью [15].

Таблица 3. Химический состав и параметр кристаллической решетки карбида ванадия

Номер плавки	Состав металлической части карбида	a , нм
2	$V_{79}Cr_{11}Fe_7Mo_3$	0,4145
3	$V_{70}Cr_{17}Fe_{10}Mo_3$	0,4129
9	$V_{75}Cr_{14}Fe_9Mo_2$	0,4130

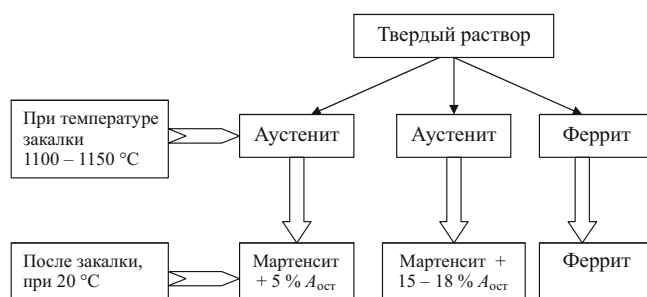


Рис. 1. Варианты фазовых превращений в матрице высокоуглеродистых сложнолегированных сталей

После выбора широких интервалов легирования проводили пробные закалки с различных температур, чтобы создать матрицу необходимой структуры: мартенсит + 12 – 15 % остаточного аустенита. Большое количество аустенита неприемлемо, так как для стали применяют низкий отпуск, а меньшее его количество не будет обеспечивать прирабатываемость зубчатых колес из высокоуглеродистой стали.

То или иное фазовое превращение при закалке обеспечивается содержанием углерода и легирующих элементов в твердом растворе после образования карбидов — к моменту нагрева под закалку. Эти количества существенно отличаются от того, что введено в сталь (табл. 4). Вследствие присутствия первичных и образования при нагреве под закалку вторичных карбидов в плавке три, например, содержание углерода в мартенсите после нагрева под закалку снижено в 6 раз, хрома — 1,3, ванадия — почти в 10, молибдена — в 1,5 раза.

В зависимости от соотношения в аустените углерода, хрома, ванадия и молибдена к моменту охлаждения при закалке возможен один из трех вариантов фазовых превращений в матричной фазе:

- 1) желаемое мартенситное превращение с небольшим количеством остаточного аустенита;
- 2) частичное мартенситное превращение с более чем 40 % аустенита;
- 3) отсутствие мартенситного превращения (рис. 1).

Последний вариант имеет место в том случае, когда матрица при температуре нагрева под закалку представляет собой феррит. Ферритная структура появляется в тех плавках, в твердом растворе которых после образования карбидов остается менее 0,3 %

Таблица 4. Распределение легирующих элементов между карбидной фазой и аустенитом к моменту охлаждения с температуры закалки 1150 °C (пл. 3)

Легирующий элемент	Содержание элементов, % масс.		
	в стали	в карбидах	в аустените
C	2,00	1,65	0,35
Cr	7,70	1,95	5,75
V	5,80	5,30	0,50
Mo	1,00	0,35	0,65

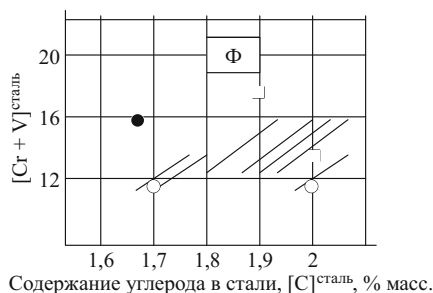


Рис. 2. Фазовый состав матрицы стали Х6Ф6 после закалки в зависимости от содержания углерода, хрома и ванадия в стали: ○, □ — основная фаза (мартенсит); ○ — до 5 % остаточного аустенита; □ — 15 – 18 % остаточного аустенита; ● — мартенсит + 50 % аустенита; Ф — феррит (заштрихованы области выбираемых интервалов легирования)

углерода, а хром и ванадий проявляют свою ферритообразующую способность, особенно когда их величина превышает 7 % масс. (табл. 5).

В табл. 5 представлены результаты рентгеноструктурного и фазового анализов ряда плавков с различным легированием. Температура нагрева под закалку составляла для всех плавков 1150 °С, для плавки 3 — 1100 °С.

По данным ФФХА в плавках 1 и 2 после образования 6,7 – 7,4 % масс. карбида ванадия аустенит содержит, % масс.: 0,32 – 0,55 углерода, в среднем — 5 хрома, 0,75 – 0,95 ванадия и 0,6 молибдена. Эти стали после нагрева под закалку имеют мартенситную структуру с менее 5 (плавка 1) и 18 % (плавка 2) остаточного аустенита.

В плавках 3 и 4 после образования 9,25 – 9,6 % масс. карбидов аустенит содержит, % масс.: 0,20 – 0,30 С, 5,75 – 6,50 хрома, 0,5 – 2,4 ванадия, 0,65 молибдена. В такой матрице при закалке протекает мартенситное превращение, после завершения которого остается 15 – 18 % аустенита.

В аустените плавки 5 после образования 8,35 % масс. карбидов также содержится 0,2 % масс. С, пониженное количество ванадия (0,45 % масс.) и повышенное содержание хрома 8,0 % масс. Поэтому аустенит такой стали имеет большую устойчивость, чем в плавках 3 и 4, после закалки его содержание составляет 50 %.

В плавке 6 баланс легирующих элементов изменен в сторону уменьшения углерода (менее

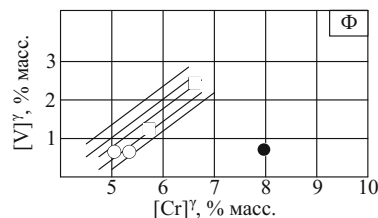


Рис. 3. Фазовый состав матрицы стали Х6Ф6 после закалки в зависимости от содержания хрома и ванадия в аустените перед закалкой: ○, □ — основная фаза (мартенсит); ○ — до 5 % остаточного аустенита; □ — 15 – 18 % остаточного аустенита; ● — мартенсит + 50 % аустенита; Ф — феррит (заштрихованы области выбираемых интервалов легирования)

0,2 % масс.), увеличения хрома (9,8 % масс.), молибдена (0,7 % масс.) и особенно ванадия (3,7 % масс.). Кроме того, плавка содержала примеси титана, что способствовало снижению содержания углерода в твердом растворе за счет образования фаз внедрения TiC и TiN, а также легирования карбида ванадия. Вследствие этого карбид VC плавки 6 имеет повышенный параметр кристаллической решетки по сравнению с другими плавками — 0,4208 нм. При указанных соотношениях легирующих элементов плавка при температуре нагрева под закалку имеет ферритную структуру, в ней отсутствует мартенситное превращение.

На рис. 2 и 3 представлены фазовые составы матрицы стали типа Х6Ф6 в зависимости от общего содержания в сталях хрома, ванадия, углерода и от количества в аустените хрома и ванадия после образования карбидов (перед закалкой). Нежелательные структуры — мартенсит с 50 % аустенита и феррит образуются в тех плавках, в которых содержание углерода составляет менее 1,7 % масс. или суммарное содержание хрома и ванадия — около 20 % масс. (см. рис. 3). Мартенситное превращение с минимально возможным количеством аустенита происходит в плавках, в которых концентрации хрома, ванадия и углерода в аустените перед закалкой находятся в следующих пределах, % масс.: 4,9 Cr; 0,5 – 2,4 V и 0,2 – 0,55 С.

В результате эксперимента были рекомендованы предварительные интервалы легирования высокоуглеродистой конструкционной износостойкой стали, % масс.: не более 7,7 Cr; 9,2 V; не менее 1,7 С [15, 26].

Таким образом, определен основной тип карбида для создания высокоуглеродистой износостойкой кон-

Таблица 5. Фазовый состав исследованных плавков

Номер плавки	Содержание элементов в твердом растворе, % масс.			Матричные фазы		Карбидные фазы	
	С	Cr	V	α	γ _{ост.} , % об.	тип	количество К, % масс.
1	0,32	5,15	0,95	М	<5	VC	6,70
2	0,55	4,90	0,75	М	18	VC	7,40
3	0,30	5,75	0,50	М	18	VC + Cr ₇ C ₃	9,6
4	0,20	6,50	2,40	М	15	VC	9,2
5	0,20	8,00	0,45	М	50	VC	8,35
6	0,20	9,80	3,70	Ф	0	VC	8,00

струкционной стали без применения химико-термической обработки.

На основании изучения химического состава твердого раствора плавок различного легирования установлено, что в зависимости от баланса легирующих элементов, состава и количества карбидов, образующихся перед закалкой, может быть несколько вариантов фазового состава после закалки: мартенсит с менее 5 % остаточного аустенита, с 15 – 18 % аустенита, с \approx 50 % аустенита или феррит.

С учетом фазового состава матрицы после закалки рекомендованы предварительные интервалы легирования высокоуглеродистой конструкционной стали для зубчатых колес.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Оспенникова О. Г.** Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 19 – 36.
2. **Каблов Е. Н.** Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 7 – 17.
3. **Каблов Е. Н.** Современные материалы — основа инновационной модернизации России / *Металлы Евразии*. 2012. № 3. С. 10 – 15.
4. **Каблов Е. Н., Ломберг Б. С., Оспенникова О. Г.** Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения / *Крылья Родины*. 2012. № 3 – 4. С. 34 – 38.
5. **Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Базылева О. А.** Материалы для высокотемпературных деталей газотурбинных двигателей / *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*. 2011. № SP2. С. 13 – 19.
6. **Каблов Е. Н.** Разработки ВИАМ для газотурбинных двигателей и установок / *Крылья Родины*. 2010. № 4. С. 31 – 33.
7. **Шмотин Ю. Н., Старков Р. Ю., Данилов Д. В., Оспенникова О. Г., Ломберг Б. С.** Новые материалы для перспективного двигателя ОАО «НПО «Сатурн»» / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 2. С. 6 – 8.
8. **Громов В. И., Курьякова Н. А., Седов О. В., Коробова Е. Н.** Вакуумная и ионно-плазменная химико-термическая обработка ответственных деталей газотурбинных двигателей / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 147 – 155.
9. **Громов В. И., Уткина А. Н., Курьякова Н. А.** Дисперсионное твердение цементованного слоя теплостойких сталей мартенситного класса при термической обработке / *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана*. 2011. . Специальный выпуск. С. 137 – 142.
10. **Тоньшева О. А., Вознесенская Н. М., Шалькевич А. Б., Петраков А. Ф.** Исследование влияния высокотемпературной термомеханической обработки на структуру, технологические, механические и коррозионные свойства высокопрочной коррозионноустойчивой стали переходного класса с повышенным содержанием азота / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 3. С. 31 – 36.
11. **Тоньшева О. А., Вознесенская Н. М., Елисеев Э. А., Шалькевич А. Б.** Новая высокопрочная экономнолегированная азотсодержащая сталь повышенной надежности / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 84 – 88.
12. **Науменко В. В., Шлямнев А. П., Филиппов Г. А.** Азот в аустенитных нержавеющих сталях различных систем легирования / *Металлург*. 2011. № 6. С. 46 – 53.
13. **Тоньшева О. А., Вознесенская Н. М., Елисеев Э. А., Шалькевич А. Б.** Исследование новой высокопрочной экономнолегированной азотсодержащей стали повышенной надежности / *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана*. 2011. № SP2. С. 17 – 20.
14. **Тарасенко Л. В.** Фазовый физико-химический анализ. *Металловедение и термическая обработка стали и чугуна: Справочник в 3 т. Т. 1. Методы испытаний и исследований*. — М.: Интерметинжиниринг. 2004. — 688 с.
15. **Уткина А. Н., Тарасенко Л. В., Шалькевич А. Б., Титов В. И.** Износостойкая теплостойкая сталь ВКС14 для мелко модульных зубчатых колес и пар трения агрегатов: сб. трудов науч.-технич. конф. «Актуальные вопросы авиационного материаловедения». — М.: ВИАМ. 2007. С. 76.
16. **Потак Я. М.** Высокопрочные стали. — М.: *Металлургия*. 1972. — 208 с.
17. **Геллер Ю. А.** Инструментальные стали. — М.: *Металлургия*. 1983. — 526 с.
18. **Тарасенко Л. В., Титов В. И., Уткина А. Н.** Фазовый анализ высокоуглеродистой стали для шестерен и штампов, изготавливаемых без применения химико-термической обработки: сб. тезисов докладов V Международной конф. «Актуальные проблемы материаловедения в металлургии». — Новокузнецк: 1997. С. 44.
19. **Тарасенко Л. В., Титов В. И., Уткина А. Н., Шалькевич А. Б.** Высокоуглеродистая конструкционная сталь для шестерен и инструмента повышенной износостойкости без поверхностной химико-термической обработки: сб. тезисов Международной конф. «Передовые технологии на пороге XXI века». — М. 1998. С. 54.
20. **Тарасенко Л. В., Уткина А. Н., Титов В. И., Шалькевич А. Б., Попов Н. Н.** Новые стали для трибосопряжений геодезических приборов: сб. тезисов докладов Международной науч.-технич. конф., посвященной 220-летию со дня основания МИИГАиК. — М.: МИИГАиК. 1999. С. 18.
21. **Тарасенко Л. В., Титов В. И.** Природа вторичного твердения высокоуглеродистых хромованадиевых сталей: сб. тезисов докладов XV Уральской школы металлослов-термистов. — Екатеринбург. 2000. С. 43.
22. **Тарасенко Л. В., Титов В. И.** Роль фазового физико-химического анализа в разработке высокопрочных и жаропрочных сталей авиационного назначения: сб. трудов Международной науч.-практич. конф., посвященной 100-летию со дня рождения акад. С. Т. Кишкина «Научные идеи С. Т. Кишкина и современное материаловедение». — М.: ВИАМ. 2006. С. 180 – 189.
23. **Тарасенко Л. В., Титов В. И., Уткина А. Н.** Гетерофазный высокоуглеродистый конструкционный материал: сб. тезисов докладов III Евразийской науч.-практич. конф. «Прочность неоднородных структур». — М.: МИСиС. 2006. С. 62.
24. **Тарасенко Л. В., Титов В. И., Уткина А. Н.** Свойства и фазовый состав высокоуглеродистой стали для зубчатых колес авиационной техники / *Металлургия машиностроения*. 2012. № 3. С. 10 – 14.
25. **Матвеева Г. Н., Тарасенко Л. В., Титов В. И.** Атомно-абсорбционное определение железа и кобальта в интерметаллидных и карбидных фазах / *Заводская лаборатория*. 1986. № 2. С. 34 – 35.
26. Пат. 2184172 Рос. Федерация, заявитель и патентообладатель ВИАМ; опубл. 2002. Б. И. № 21.