

## О РОЛИ ВЫДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ КАРБИДА $M_7C_3$ В СТРУКТУРНОЙ И ФАЗОВОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛИТОЙ СТАЛИ ЛЕДЕБУРИТНОГО КЛАССА

*К.Ю. Окишев, А.С. Созыкина, Д.А. Мирзаев*

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

Статья посвящена разработке теории, отражающей изменение количества карбидной фазы, концентрации углерода в аустените ледебуритных высокохромистых сталей или чугунов и соответствующее этим эффектам поведение твёрдости закалённых сплавов в зависимости от температуры закалки. Рассмотрены два варианта термической обработки: в варианте А сплав 140X12M1, на примере которого рассматривается теория, был резко охлаждён после кристаллизации и имел почти исключительно аустенитную структуру матрицы, а затем в условиях быстрого нагрева под закалку вновь принимал такое же состояние, как после кристаллизации. В варианте Б допускается, что сплав имеет структуру зернистого перлита в результате либо распада аустенита, либо высокого отпуска мартенсита. В ходе быстрого нагрева на изотерму он испытывает  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, а далее начинается растворение карбидных частиц. При расчётах использована кинетическая теория выделения и растворения карбидных частиц, разработанная авторами на основе концепции Зинера–Хиллберта. Для обоих вариантов А и Б расчёты достаточно хорошо описывают наблюдавшееся изменения твёрдости и эффект понижения температуры максимума твёрдости для варианта А (950–1000 °С) по сравнению с вариантом Б (1000–1070 °С).

*Ключевые слова: высокохромистые сплавы железа, чугун, сталь, максимум твёрдости, термическая обработка, прогнозирование.*

### Введение

При отливке небольших деталей из высокохромистой стали 140X12M1, содержащей около 1,4 % С, 13 % Cr, 1 % Mn и 1 % Mo, может возникнуть ситуация [1], когда относительно низкая твёрдость изделий (35 HRC) обусловлена не выделением частиц карбида  $K_2 = (Cr, Fe)_7C_3$  из аустенита, что приводит к его дестабилизации и превращению в зернистый перлит на основе  $K_2$  в районе 680–700 °С, а сохранением в быстро охлаждающемся сплаве значительного объёма непревращённого аустенита. Эту особенность фазового состава и структуры можно легко установить рентгеновским фазовым анализом.

Но можно поступить и иначе: нагреть несколько образцов до 680–700 °С – туда, где расположен «нос» кинетической диаграммы превращения аустенита этой стали [2], выдержать разное для каждого образца время и быстро охладить. В случае, если структура была мартенситной, произойдёт высокий отпуск мартенсита, а твёрдость будет закономерно понижаться. В случае исходной структуры зернистого перлита также будет наблюдаться снижение твёрдости после выдержки,

но более слабое, чем в предыдущем случае. Когда отливки из стали или высокохромистого чугуна содержат большое количество остаточного аустенита, выдержка в отмеченном интервале температур также будет сначала сопровождаться выделением частиц карбида  $K_2$ . В этот период аустенит обедняется углеродом и хромом, а его мартенситная точка повышается. Поэтому при охлаждении остаточный аустенит при относительно низких температурах испытывает мартенситное превращение, так что твёрдость стали повышается. Это явление известно в термообработке как вторичная закалка стали. Дальнейшее увеличение выдержки приведёт к понижению твёрдости вследствие превращения аустенита в перлит.

Итак, в третьем случае, когда при охлаждении от температуры солидуса до 680–700 °С степень выделения карбидов из аустенита закристаллизовавшейся стали минимальна, отливка будет содержать большое количество остаточного аустенита. При последующем нагреве до 680–700 °С, выдержке и охлаждении до комнатной температуры должен проявиться сильный максимум на кривой зависи-

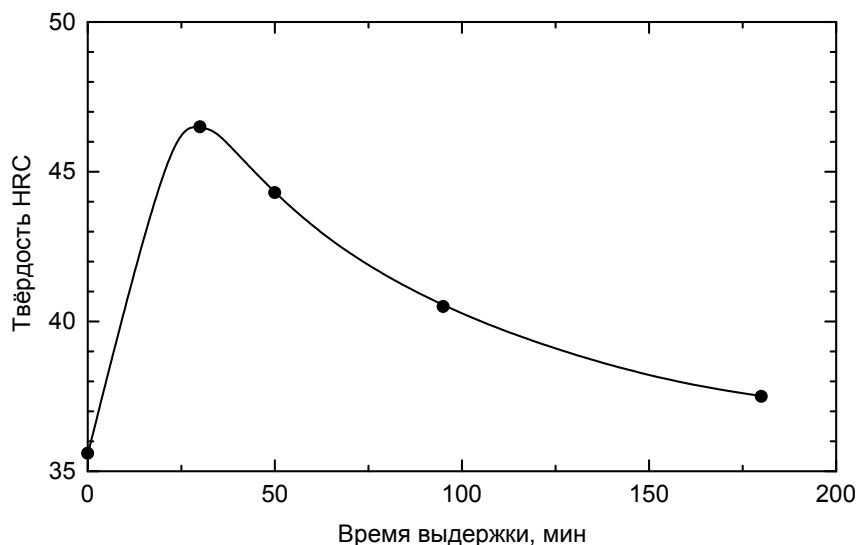


Рис. 1. Влияние длительности выдержки при 700 °C на твердость литой стали 140X14M1 [1]

мости твердости от длительности выдержки. Весьма вероятно, что его положение совпадает с инкубационным периодом распада аустенита.

На рис. 1 приведена такая зависимость для стали 140X12M1. Отчётливо проявляется максимум после 30-минутной выдержки. Этот факт, а также рентгенофазовый анализ, проведённый уже после публикации статьи [1], свидетельствуют о содержании в отливках большого количества остаточного аустенита, сохранившегося вследствие подавления реакции выделения карбидов из  $\gamma$ -фазы при исходном ускоренном охлаждении. Максимум твердости отливок при длительности аустенизации 15 и 45 мин расположен при 950 °C. Однако если при нагреве под закалку сделать промежуточную остановку при 680–700 °C длительностью порядка 1 ч, то максимум твердости смещается к 1030 °C. Таким образом, мы видим, что выделение карбидов из аустенита при охлаждении или выдержке закристаллизовавшегося сплава либо растворение их при нагреве оказывают решающее влияние на характер формирующейся структуры и свойства отливок.

Интересно, что закалка от 900 °C после отпуска при 250 °C хотя и повышает твердость стали, но приводит к очень низкому значению ударной вязкости (0,9 Дж/см<sup>2</sup>), что несомненно является проявлением структурной наследственности, приводящей к сохранению крупного зерна литой стали [1]. Следующая закалка от 1030 °C приводит и к по-

вышению твердости, и к резкому возрастанию ударной вязкости (до 5,1 Дж/см<sup>2</sup>), возможно, вследствие рекристаллизации фазонаклёпанного аустенита. Важно подчеркнуть, что при нагреве под эту закалку была сделана ступенчатая остановка при 680 °C для распада аустенита. После этого максимум твердости наблюдался после закалки от 1030 °C. Таким образом, мы видим, что выделение карбидов из аустенита при охлаждении или выдержке закристаллизовавшегося сплава либо растворение их при нагреве оказывают решающее влияние на характер формирующейся структуры и свойства отливок.

Цель данного исследования заключается в расчёте изменения объёмных долей карбидной фазы в ходе выдержки при различных температурах в ледебуритной стали 140X12M1, а также соответствующих изменений твердости для двух вариантов обработки: вариант А — когда сплав находится в только что закристаллизовавшемся состоянии, то есть был быстро охлаждён после кристаллизации и имеет преимущественно аустенитную структуру матрицы, но затем в условиях быстрого нагрева тонкого образца в печи на изотерму вновь принимает такое же состояние, как после кристаллизации. В варианте Б допускается, что сплав имеет состояние зернистого перлита в результате либо распада аустенита, либо высокого отпуска мартенсита, но в ходе быстрого нагрева на изотерму он испытывает  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, а далее начинается растворение карбидных частиц.

### 1. Теоретический анализ

Кинетическая теория выделения карбида К2 из аустенита была рассмотрена авторами в работе [3]. Основные выводы её сводятся к следующему. Растворение и рост частиц должны описываться одинаковыми по виду выражениями. Согласно теории Зинера – ХиллERTA [4, 5], при росте, контролируемом диффузией примеси в исходной фазе, скорость продвижения межфазной границы

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

где  $C^{\gamma/K}$ ,  $C^K$  и  $C_{\infty}^{\gamma}$  – концентрации примеси (хрома) на границе раздела  $\gamma/K$ , в карбидной частице и в  $\gamma$ -фазе вдали от карбидных частиц;  $D$  – коэффициент диффузии (хрома);  $r$  – радиус сферической частицы или полутолщина пластины;  $t$  – время. В случае, когда  $t$  мало, и  $C_{\infty}^{\gamma}$  не успевают заметно измениться, это приводит к параболическому закону роста:

$$r = \left( 2 \frac{C^{\gamma/K} - C_{\infty}^{\gamma}}{C^K - C_{\infty}^{\gamma}} \cdot Dt \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Но если количество выделяющихся карбидов велико, то  $C_{\infty}^{\gamma}$  будет со временем меняться в соответствии с уравнением баланса:

$$(1 - f_K)C_{\infty}^{\gamma} + f_K C^K = C_0, \quad (3)$$

откуда

$$C_{\infty}^{\gamma} = \frac{C_0 - C^K f_K}{1 - f_K}. \quad (4)$$

Если учесть, что равновесная доля карбидов в сплаве при соответствующей температуре равна

$$f_K^{\text{равн}} = \frac{C_0 - C^{\gamma/K}}{C^K - C^{\gamma/K}}, \quad (5)$$

то дифференциальное уравнение (1) можно переписать в виде

$$r \cdot dr = \frac{f_K^{\text{равн}} - f_K}{1 - f_K^{\text{равн}}} D \cdot dt. \quad (6)$$

При нагреве и охлаждении ниже солидуса в сплавах ледебуритного класса растворяется или выделяется лишь часть карбидной фазы, поэтому в ходе изотермической выдержки общая доля карбидов  $f_K$  изменяется от некоторого начального значения  $f_K^{\text{исх}}$  в момент  $t=0$  до  $f_K^{\text{равн}}$  при  $t \rightarrow \infty$ . Рассмотрим два предельных случая.

1. Величина  $f_K^{\text{исх}}$  представляет долю крупных карбидных частиц (преимущественно первичных и эвтектических), размеры которых остаются в ходе выдержки практически неизменными, а растворяются или выделяются лишь мелкие частицы карбидов, преимущественно вторичных. В таком случае  $r$  соответствует радиусу этих мелких карбидных частиц, и (для случая выделения)

$$f_K - f_K^{\text{исх}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{4\pi}{3} r^3, \quad (7)$$

где  $V$  – средний объём сплава, приходящийся на одну частицу. Эта задача была рассмотрена Уэртом и Зинером [6]. Выразим  $r$  из (7), подставим в дифференциальное уравнение (6) и проинтегрируем:

$$\int_{f_K^{\text{исх}}}^{f_K} \frac{df_K}{(f_K - f_K^{\text{исх}})^{1/3} \cdot (f_K^{\text{равн}} - f_K)} = \int_0^t \left( \frac{4\pi\sqrt{3}}{V} \right)^{2/3} \frac{D}{1 - f_K^{\text{равн}}} \cdot dt. \quad (8)$$

Чтобы вычислить интеграл в левой части, в [6] было предложено ввести новую переменную

$$\varphi = \frac{f_K - f_K^{\text{исх}}}{f_K^{\text{равн}} - f_K^{\text{исх}}}, \text{ что позволяет для малых } \varphi \text{ записать}$$

$$\int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\varphi^{1/3} \cdot (1-\varphi)} \approx \int_0^{\varphi} \frac{d(-\ln(1-\varphi))}{(-\ln(1-\varphi))^{1/3}} = \frac{3}{2} (-\ln(1-\varphi))^{2/3}, \quad (9)$$

и тогда

$$\varphi = \frac{f_K - f_K^{\text{исх}}}{f_K^{\text{равн}} - f_K^{\text{исх}}} = 1 - \exp \left[ -\frac{8\pi\sqrt{2}}{3V} \cdot \frac{(f_K^{\text{равн}} - f_K^{\text{исх}})^{1/2}}{(1 - f_K^{\text{равн}})^{3/2}} \cdot (Dt)^{3/2} \right], \quad (10)$$

или

$$f_K = f_K^{\text{равн}} - (f_K^{\text{равн}} - f_K^{\text{исх}}) \cdot \exp \left( -(\alpha_3 Dt)^{3/2} \right), \quad (11)$$

где константа

$$\alpha_3 = \left( \frac{8\pi\sqrt{2}}{3V} \right)^{2/3} \frac{(f_K^{\text{равн}} - f_K^{\text{исх}})^{1/3}}{1 - f_K^{\text{равн}}}. \quad (12a)$$

Если рассматривать не выделение, а растворение частиц, то

$$\alpha_3 = \left( \frac{8\pi\sqrt{2}}{3V} \right)^{2/3} \frac{(f_K^{\text{исх}} - f_K^{\text{равн}})^{1/3}}{1 - f_K^{\text{равн}}}. \quad (12b)$$

Численные оценки показывают, что формулы (9)–(11) не очень значительно отличаются от точного решения уравнения (8) не только при малых  $\varphi$ , но и во всей области  $\varphi = 0 \dots 1$ .

2. Выделение (растворение) карбидов происходит за счёт изменения размеров крупных частиц, а вклад мелких частиц пренебрежимо мал. Если средний радиус крупных частиц в начальный момент равен  $R$ , то

$$f_K^{\text{исх}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{4\pi}{3} R^3. \quad (13)$$

Когда радиус этих частиц увеличится на некоторую величину  $\rho \ll R$ , доля карбидной фазы станет

$$f_K \approx f_K^{\text{исх}} + \frac{1}{V} \cdot 4\pi R^2 \rho. \quad (14)$$

Выразим отсюда  $\rho$  и подставим в (6):

$$\int_0^{\rho} \frac{\rho \cdot d\rho}{f_K^{\text{равн}} - f_K} = \left( \frac{V}{4\pi R^2} \right)^2 \int_{f_K^{\text{исх}}}^{f_K} \frac{(f_K - f_K^{\text{исх}}) \cdot df_K}{f_K^{\text{равн}} - f_K} = \int_0^t \frac{1}{1 - f_K^{\text{равн}}} D \cdot dt. \quad (15)$$

Если теперь сделать замену переменной, аналогичную (9),

$$\int_0^{\varphi} \frac{\varphi \cdot d\varphi}{1-\varphi} \approx \int_0^{\varphi} (-\ln(1-\varphi)) d(-\ln(1-\varphi)) = \frac{1}{2} (-\ln(1-\varphi))^2, \quad (16)$$

мы получим

$$\varphi = \frac{f_K - f_K^{\text{исх}}}{f_K^{\text{равн}} - f_K^{\text{исх}}} = 1 - \exp \left[ -\frac{4\pi R^2}{V} \left( \frac{2Dt}{(f_K^{\text{равн}} - f_K^{\text{исх}})(1 - f_K^{\text{равн}})} \right)^{1/2} \right], \quad (17)$$

или

$$f_K = f_K^{\text{равн}} - (f_K^{\text{равн}} - f_K^{\text{исх}}) \cdot \exp \left[ -(\alpha_1 Dt)^{1/2} \right], \quad (18)$$

где

$$\alpha_1 = \left( \frac{72\pi\sqrt{2}}{V} \right)^{2/3} \cdot \frac{(f_K^{\text{исх}})^{4/3}}{(f_K^{\text{равн}} - f_K^{\text{исх}}) \cdot (1 - f_K^{\text{равн}})}. \quad (19a)$$

Если рассматривается не выделение, а растворение частиц ( $f_K^{исх} > f_K^{равн}$ ), то

$$\alpha_1 = \left( \frac{72\pi\sqrt{2}}{V} \right)^{2/3} \cdot \frac{(f_K^{исх})^{4/3}}{(f_K^{исх} - f_K^{равн}) \cdot (1 - f_K^{равн})}. \quad (19б)$$

Выражения (11) и (18) могут быть записаны в общем виде

$$f_K = f_K^{равн} + (f_K^{исх} - f_K^{равн}) \cdot \exp[-(\alpha Dt)^n], \quad (20)$$

где показатель  $n$  определяется характером процесса (растворение мелких или крупных частиц). Как показано в [1] на основании анализа экспериментальных данных [7, 8] и атласа [9], растворение карбидов в высокохромистых ледебуритных сплавах (белых износостойких чугунах) соответствует ситуации  $n \approx 1/2$ :

$$f_K = f_K^{равн} - (f_K^{равн} - f_K^{исх}) \cdot \exp \left[ - \left( \beta_1 \exp \left( - \frac{Q}{RT} \right) \cdot \frac{(f_K^{исх})^{4/3}}{(f_K^{исх} - f_K^{равн}) \cdot (1 - f_K^{равн})} \cdot t \right)^{1/2} \right], \quad (21)$$

а кинетические параметры равны

$$Q = \begin{cases} 258,0 - 116,5 y_{Cr}^K & \text{при } y_{Cr}^K \leq 0,5732; \\ 115,0 + 133,0 y_{Cr}^K & \text{при } y_{Cr}^K > 0,5732, \text{ кДж/моль;} \end{cases} \quad (22)$$

$$\ln \beta_1 = 17,406 - 9,653 f_K^{равн} \text{ [мин}^{-1}\text{]}. \quad (23)$$

Значения энергии активации, заметно меньшие, чем у энергии активации диффузии хрома в  $\gamma$ -железе (по разным данным, от 292 до 469 кДж/моль [10–12]) или стали У8 (314 кДж/моль [11]), а также экстремальная зависимость  $Q$  от состава карбида (22) выглядят несколько необычными. Отметим, впрочем, что К. Накадзавой [13, 14] для стали с 0,96 %С и 9,37 %Cr, карбидной фазой в которой является именно  $M_7C_3$ , было экспериментально определено значение энергии активации растворения карбидов 237 кДж/моль и на основании сравнения с другими сталями высказано предположение, что энергия активации растворения увеличивается с уменьшением удельного объёма растворяющейся фазы. Хотя аномалий удельного объёма карбида  $M_7C_3$  вблизи  $y_{Cr}^K = 0,6$  авторы экспериментальных работ [15–17], посвящённых его кристаллической структуре, не наблюдали, за исключением, впрочем, пионерской работы [15], данные разных исследователей заметно разнятся между собой.

## 2. Анализ экспериментальных данных

Проанализируем теперь при помощи выражений (21)–(23) изложенные в первой части экспериментальные результаты работы [1]. Различие между описанными вариантами А и Б заключается в том, что в варианте А исходное количество карбидов в стали  $f_K^{исх}$  будет меньше, чем в равновесном состоянии ( $f_K^{равн}$ ) при рассматриваемых температурах, и они начнут выделяться из  $\gamma$ -фазы, а в варианте Б, наоборот,  $f_K^{исх}$  будет больше  $f_K^{равн}$ , и карбиды будут растворяться. Формула (21) применима в обоих случаях, но в случае А второе слагаемое в правой части отрицательно, а в случае Б положительно. При термодинамических расчётах, как и ранее [3, 8, 18], будем пользоваться термодинамическим описанием системы железо–хром–углерод по [19], реализованном так, как это описано в [18]. Расчёт положения мартенситной точки, количества остаточного аустенита и твёрдости также будет производиться как в [18].

Условную температуру конца кристаллизации, определяющую состав аустенита к моменту прохождения интервала температур, при которых возможно эвтектоидное превращение, можно оценить на основании данных упомянутого выше атласа [9], где для трёх сплавов, которые к моменту охлаждения до комнатной температуры сохраняли аустенитную структуру, был прямо определён химический состав этого аустенита методом микрорентгеноспектрального анализа. Он соответствовал равновесию  $\gamma/M_7C_3$  при 1273–1286 °С. Для сплава 140X12M1 из [1] мы приняли её несколько более низкой – 1175 °С, – поскольку при охлаждении относительно массивной отливки должно было происходить частичное выделение вторичных карбидов, что вряд ли было возможным в образцах диаметром 25 мм из [9].

Если условно пересчитать содержавшееся в сплаве 140X12M1 количество молибдена на хром (из расчёта замены одного атома молибдена на один атом хрома [18]), то состав «эквивалентного» тройного сплава будет 1,386 % С и 13,61 % Cr. Для такого состава  $M_s$  достигает 20 °С уже при закалке от 1160 °С. При 1175 °С равновесный состав и количество карбидов равны  $y_{Cr}^K = 0,6511$  и  $f_K = 0,06124$ . Массовые содержания элементов в таком карбиде  $Cr^K = 57,89$  и  $C^K = 8,801$  %, а энергия активации растворения (выделения), рассчитанная по формуле (22), составляет  $Q = 201,6$  кДж/моль.

Для аустенитно-мартенситных структур (вариант А) в качестве  $f_K^{исх}$  принимали количество карбидов в момент конца кристаллизации, то есть  $f_K^{исх} = 0,0612$ . Для феррито-карбидных структур в качестве  $f_K^{исх}$  принимали максимально возможное количество карбидов при данном общем составе сплава ( $Cr^{общ}$ ,  $C^{общ}$ ), то есть меньшую из двух величин  $Cr^{общ}/Cr^K$  и  $C^{общ}/C^K$ . Для рассматриваемого сплава  $Cr^{общ}/Cr^K = 0,2351$  и  $C^{общ}/C^K = 0,1575$ , то есть  $f_K^{исх} = 0,1575$ . Для сравнения укажем, что равновесные доли карбидной фазы при 900 и 1030 °С составляют  $f_K = 0,1270$  и 0,1014 соответственно.

Массовые доли элементов в карбиде:

$$Cr^K = \frac{A_{Cr} \cdot 7y_{Cr}^K}{A_{Cr} \cdot 7y_{Cr}^K + A_{Fe} \cdot 7(1 - y_{Cr}^K) + A_C \cdot 3} = \frac{y_{Cr}^K}{1,173 - 0,0740y_{Cr}^K};$$

$$Cr^\gamma = \frac{Cr^{общ} - Cr^K f_K}{1 - f_K};$$

$$C^\gamma = \frac{C^{общ} - C^K f_K}{1 - f_K},$$
(24)

где  $A_C$ ,  $A_{Cr}$  и  $A_{Fe}$  – атомные массы элементов, а содержание хрома и углерода в аустените:

$$Cr^\gamma = \frac{Cr^{общ} - Cr^K f_K}{1 - f_K};$$

$$C^\gamma = \frac{C^{общ} - C^K f_K}{1 - f_K}.$$
(25)

Использование формул (21) и (25) позволяет рассчитать фазовый состав для любой температуры и длительности выдержки. При этом  $y_{Cr}^K$ , а значит,  $Cr^K$  и  $C^K$  будем принимать постоянными, соответствующими равновесию при 1175 °С: во-первых, равновесное значение  $y_{Cr}^K$  слабо меняется с температурой, а во-вторых, трудно предположить, что содержание хрома в крупных карбидах, сформировавшихся при кристаллизации, может значительно измениться в твёрдом состоянии.

Зависимость твёрдости от температуры нагрева под закалку для варианта А, то есть  $f_K^{исх} = 0,0612$ , представлена на рис. 2, а для варианта Б, то есть  $f_K^{исх} = 0,1575$ , – на рис. 3. Видно, что расчёты достаточно хорошо описывают наблюдавшееся в [1] изменение твёрдости и эффект понижения температуры максимума – ср. сплошные (Б) и пунктирные (А) кривые на рис. 3.

Расчётная твёрдость после закалки от 900 и 1030 °С с выдержкой 1 ч равна соответственно HRC 62,3 и 62,6 в случае выделения карбидов (вариант А,  $f_K^{исх} = 0,0612$ ) и 58,9 и 62,9 в случае их растворения (вариант Б,  $f_K^{исх} = 0,1575$ ). Измеренная после предложенных в [1] режимов термообработки 1 (аналог А) и 2–4 (аналог Б) твёрдость составляла 53,0 и 56,5–57,0. Разница в 5–6 единиц HRC между расчётными и экспериментальными значениями, по-видимому, может быть отнесена на счёт понижения твёрдости во время окончательного отпуска при 250 °С [20].

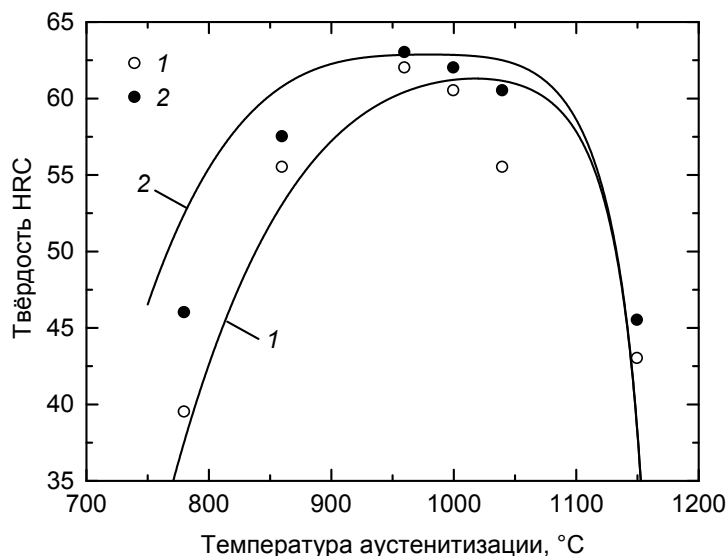


Рис. 2. Зависимость твёрдости от температуры нагрева под закалку для варианта А (исходная аустенитно-мартенситная структура): 1 – после аустенитизации 15 мин, 2 – после аустенитизации 60 мин. Линии – расчёт, точки – эксперимент [1]

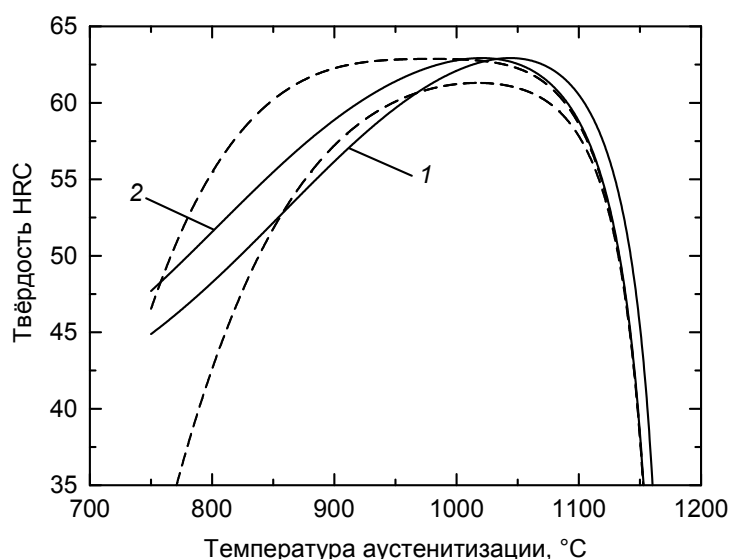


Рис. 3. Расчётная зависимость твёрдости от температуры нагрева под закалку для варианта Б (исходная феррито-перлитная структура): 1 – после аустенитизации 15 мин, 2 – после аустенитизации 60 мин. Пунктирные линии – расчёт для варианта А (см. рис. 2)

### Выводы

1. Результаты расчётов подтверждают экспериментальные данные о том, что температура нагрева под закалку на максимальную твёрдость стали 140X12M1 и, вероятно, других ледебуритных сталей зависит от фазового состояния исходной отливки.

2. В случае исходной аустенитной структуры, что предполагает быстрое охлаждение после кристаллизации, максимум твёрдости

расположен при относительно низкой температуре (950–1000 °С).

3. Если исходной структурой является феррито-карбидная смесь, эта температура расположена значительно выше (1000–1070 °С).

Южно-Уральский государственный университет благодарит Министерство образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку работы (договор № 3.9660.2017/8.9).

### Литература

1. Термическая обработка отливок из белого износостойкого чугуна / Д.А. Мирзаев, Ю.Д. Корягин, А.А. Куликов, А.С. Созыкина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2013. – Т. 13, № 2. – С. 111–115.
2. Попова, Л.Е. Диаграммы превращения аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана / Л.Е. Попова, А.А. Попов. – М.: Metallurgia, 1991. – 503 с.
3. Kinetic Description of  $(Cr, Fe)_7C_3$  Carbide Dissolution in Austenite of High-Carbon Fe–Cr–C Ternary Alloys / A.S. Sozykina, K.Y. Okishev, A.G. Grebenschikova, D.A. Mirzaev // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 870. – P. 409–415. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.870.409
4. Zener, C. Kinetics of the Decomposition of Austenite / C. Zener // Trans. AIME. – 1946. – Vol. 167. – P. 550–583.
5. Hillert, M. Solid State Phase Transformations / M. Hillert // Jernkontorets Annaler. – 1957. – Vol. 141, no. 11. – P. 757–790.
6. Wert, C. Interference of Growing Spherical Precipitate Particles / C. Wert, C. Zener // J. Appl. Phys. – 1950. – Vol. 21, no. 1. – P. 5–8. DOI: 10.1063/1.1699422
7. *Металловедение, физика и механика применительно к процессу обработки графитированных материалов. Структура и износостойкость инструментов* / А.Н. Емелюшин, Д.А. Мирзаев, Н.М. Мирзаева и др. – Магнитогорск: Изд-во МГТУ, 2002. – 200 с.
8. *Литой инструмент из хромистых чугунов. Структура и свойства* / А.Н. Емелюшин, Д.А. Мирзаев, Н.М. Мирзаева и др. – Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И. Носова, 2016. – 186 с.
9. Maratray, F. Atlas: courbes de transformation de fontes blanches au chrome et au chromemolybdène / F. Maratray, R. Usseglio-Nanot. – Paris: Climax Molybdenum S.A., 1970. – 198 p.
10. Bowen, A.W. Solute Diffusion in Alpha and Gamma-Iron / A.W. Bowen, G.M. Leak // Met. Trans. – 1970. – Vol. 1, no. 6. – P. 1695–1700. DOI: 10.1007/BF02642019
11. Грузин, П.Л. Диффузия кобальта, хрома и вольфрама в железе и стали / П.Л. Грузин // ДАН СССР. – 1954. – Т. 94, № 4. – С. 681–684.
12. Герцирикен С. Исследование диффузии хрома в сплавах железо–хром с примесями / С. Герцирикен, И. Дехтяр // Журнал технической физики. – 1950. – Т. 20, вып. 8. – С. 1005–1014.
13. Накадзава, К. Влияние условий аустенитизации на точку  $M_s$  заэвтектоидных легированных сталей / К. Накадзава // Нихон киндзоку гаккайси. – 1963. – Т. 27, № 6. – С. 245–250.
14. А.Г. Влияние состояния аустенита на температуру точки  $M_n$  легированных сталей / А.Г. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1964. – № 6. – С. 62–63.
15. Westgren, A. On the Structure of the Iron-Chromium-Carbon System / A. Westgren, G. Phragmén, T. Negresco // J. Iron and Steel Institute. – 1928. – Vol. 117. – P. 383–399.
16. Głowacki, Z. Synteza i niektóre własności węglików chromowo-żelazowych typu  $M_7C_3$  / Z. Głowacki, J. Baer, D. Senczyk // Hutnik. – 1965. – R. 32, Nr 11. – S. 399–404.
17. Dyson, D.J. Carbide  $M_7C_3$  and Its Formation in Alloy Steels / D.J. Dyson, K.W. Andrews // J. Iron and Steel Institute. – 1969. – Vol. 207. – Pt. 2. – P. 208–219.
18. Окишев, К.Ю. Изменение структуры и твёрдости высокохромистых сталей и чугунов с температурой нагрева под закалку / К.Ю. Окишев, А.С. Созыкина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2011. – Вып. 16. – № 14. – С. 67–70.
19. Lee, B.-J. On the Stability of Cr Carbides / B.-J. Lee // CALPHAD. – 1992. – Vol. 16, no. 2. – P. 121–149. DOI: 10.1016/0364-5916(92)90002-F
20. Артингер, И. Инструментальные стали и их термическая обработка: пер. с венг. / И. Артингер. – М.: Metallurgia, 1982. – 312 с.



**Окишев Константин Юрьевич**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, okishevki@susu.ru.

**Созыкина Анна Сергеевна**, ассистент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, sozykinaas@susu.ru.

**Мирзаев Джалал Аминович**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры компьютерного моделирования и нанотехнологий, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, mirzaevda@susu.ru.

Поступила в редакцию 16 октября 2017 г.

DOI: 10.14529/met170405

## ON THE EFFECT OF PRECIPITATION OF $(Cr, Fe)_7C_3$ CARBIDES IN STRUCTURAL AND PHASE RECRYSTALLIZATION OF A LEDEBURITIC CLASS CAST STEEL

**K. Yu. Okishev**, okishevki@susu.ru,  
**A. S. Sozykina**, sozykinaas@susu.ru,  
**D. A. Mirzaev**, mirzaevda@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The paper is devoted to the development of a theory reflecting the change of carbide phase amount and carbon concentration in austenite of high-chromium ledeburitic steels and irons, as well as corresponding behaviour of hardness of quenched alloys, as a function of quenching temperature. Two variants of heat treatment are considered. In variant A the 1.4% C–12% Cr–1% Mo alloy serving as an example was fast cooled after crystallization and had almost completely austenitic structure of the matrix, and on further fast reheating to the quenching temperature took again the same state as after crystallization. In variant B it is accepted that the alloy had the grained pearlite structure as a result of either austenite decomposition or high-temperature tempering of martensite. On fast heating to the isotherm the alloy undergoes the  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformation, after which the dissolution of carbide particles begins. In calculations the authors used a kinetic theory of precipitation and dissolution of carbide particles developed on the basis of Zener–Hillert concept. For both variants, A and B, the calculations describe rather well the observed hardness change and the effect of decreasing the maximum hardness temperature to 950–1000 °C (variant A) from 1000–1070 °C (variant B).

*Keywords:* high-chromium iron-base alloys; cast iron; steel; hardness maximum; heat treatment; prognosticating.

### References

1. Mirzaev D.A., Koryagin Yu.D., Kulikov A.A., Sozykina A.S. [Heat Treatment of Castings from White Wear-Resistant Cast Iron]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2013, vol. 13, no. 2, pp. 111–115. (in Russ.)
2. Popova L.E., Popov A.A. *Diagrammy prevrashcheniya austenita v stalyakh i beta-rastvora v splavakh titana* [Diagrams of Transformation of Austenite in Steels and Beta Solution in Titanium Base Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991. 503 p.
3. Sozykina A.S., Okishev K.Y., Grebenshchikova A.G., Mirzaev D.A. Kinetic Description of  $(Cr, Fe)_7C_3$  Carbide Dissolution in Austenite of High-Carbon Fe–Cr–C Ternary Alloys. *Materials Science Forum*, 2016, vol. 870, pp. 409–415. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.870.409
4. Zener C. Kinetics of the Decomposition of Austenite. *Trans. AIME*, 1946, vol. 167, pp. 550–583.

5. Hillert M. Solid State Phase Transformations. *Jernkontorets Annaler*, 1957, vol. 141, no. 11, pp. 757–790.
6. Wert C., Zener C. Interference of Growing Spherical Precipitate Particles. *J. Appl. Phys.*, 1950, vol. 21, no. 1, pp. 5–8. DOI: 10.1063/1.1699422
7. Emelyushin A.N., Mirzaev D.A., Mirzaeva N.M., Petrochenko E.V., Koptseva N.V. *Metallovedenie, fizika i mekhanika primenitel'no k protsessu obrabotki grafitirovannykh materialov. Struktura i iznosostoykost' instrumentov* [Metal Science, Physics and Mechanics As Applied to the Process of Working Graphitized Materials. Structure and Wear Resistance of Tools]. Magnitogorsk, MGTU Publ., 2002. 200 p.
8. Emelyushin A.N., Mirzaev D.A., Mirzaeva N.M., Petrochenko E.V., Okishev K.Yu., Molochkova O.S. *Litoy instrument iz khromistykh chugunov. Struktura i svoystva* [Cast Tools of Chromium Cast Irons. Structure and Properties]. Magnitogorsk, MGTU Publ., 2016. 186 p.
9. Maratray F., Usseglio-Nanot R. *Atlas: courbes de transformation de fontes blanches au chrome et au chrome-molybdène*. Paris, Climax Molybdenum S.A., 1970. 198 p.
10. Bowen A.W., Leak G.M. Solute Diffusion in Alpha- and Gamma-Iron. *Met. Trans.*, 1970, vol. 1, no. 6, pp. 1695–1700. DOI: 10.1007/BF02642019
11. Gruzin P.L. [Diffusion of Cobalt, Chromium and Tungsten in Iron and Steel]. *Doklady AN SSSR*, 1954, vol. 94, no. 4, pp. 681–684. (in Russ.)
12. Gertsriken S., Dekhtyar I. [Investigation of Chromium Diffusion in Iron-Chromium Alloys Containing Impurities]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 1950, vol. 20, no. 8, pp. 1005–1014.
13. Nakazawa K. Effect of Austenitic State on the Ms Point of Hypereutectoid Alloy Steel. *J. Japan Inst. Metals*, 1963, vol. 27, no. 6, pp. 245–250.
14. A.G. [Effect of Austenite State on the Ms Point Temperature of Alloy Steels]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 1964, no. 6, pp. 62–63. (in Russ.)
15. Westgren A., Phragmén G., Negresco T. On the Structure of the Iron-Chromium-Carbon System. *J. Iron and Steel Institute*, 1928, v. 117, pp. 383–399.
16. Głowacki Z., Baer J., Senczyk D. Synteza i niektóre własności węglków chromowo-żelazowych typu  $M_7C_3$ . *Hutnik*, 1965, r. 32, Nr 11, str. 399–404.
17. Dyson D.J., Andrews K.W. Carbide  $M_7C_3$  and Its Formation in Alloy Steels. *J. Iron and Steel Institute*, 1969, v. 207, pt. 2, pp. 208–219.
18. Okishev K.Yu., Sozykina A.S. [Structure and Hardness Changes with Hardening Temperature in High-Chromium Steels and Cast Irons]. *Bulletin of the South Ural State University*, 2011, no. 14 (231), issue 16, pp. 67–70. (in Russ.)
19. Lee B.-J. On the Stability of Cr Carbides. *CALPHAD*, 1992, vol. 16, no. 2, pp. 121–149. DOI: 10.1016/0364-5916(92)90002-F
20. Artinger I. *Szerszámacélok és hőkezelésü*. Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1978. 271 p. (Russ. ed.: Artinger I. *Instrumental'nye stali i ikh termicheskaya obrabotka* [Tool Steels and Their Heat Treatment]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982. 312 p.)

*Received 16 October 2017*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Окишев, К.Ю. О роли выделения частиц карбида  $M_7C_3$  в структурной и фазовой перекристаллизации литой стали ледебуритного класса / К.Ю. Окишев, А.С. Созыкина, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 4. – С. 49–58. DOI: 10.14529/met170405

### FOR CITATION

Okishev K.Yu., Sozykina A.S., Mirzaev D.A. On the Effect of Precipitation of  $(Cr, Fe)_7C_3$  Carbides in Structural and Phase Recrystallization of a Ledeburitic Class Cast Steel. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 49–58. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170405