

мых при металлизации пластин ИМС на установках «Магна – 2М», «Оратория29», «Varian m2i». Реализация замкнутого металлургического цикла получения катодов-мишеней с использованием

остатков отработавших деталей позволила повысить коэффициент эффективного использования высокочистых металлов с 30 до 90%.

## СОЗДАНИЕ ЭКОНОМИЧНЫХ РАЗНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СПЛАВОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ, САМОУПРОЧНЯЮЩИХСЯ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ, И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ УПРОЧНЕНИЯ

*А.П. Чейлях, Приазовский государственный технический университет  
г. Мариуполь, Украина*

Актуальные задачи современного материаловедения — создание экономичных материалов нового поколения, не содержащих дефицитных легирующих компонентов — никеля, молибдена, ниобия, ванадия и др., одновременно обладающих повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, а также высокоэффективных технологий упрочнения разрабатываемых и стандартных, широко применяющихся в промышленности сплавов. Одним из наиболее перспективных направлений в решении указанных задач является разработка метастабильных, самоорганизующихся при эксплуатации сплавов, претерпевающих при нагружении управляемые деформационные фазовые превращения (ДФП), (мартенситные (ДМП), динамическое деформационное старение (ДДС) и др.), а также упрочняющих технологий, основанных на формировании метастабильных состояний для управления их свойствами.

Проектирование метастабильных экономичных сплавов различных структурных классов, систем легирования и назначения, и способов управления физико-механическими и эксплуатационными свойствами строится на следующих принципах:

1) создания фазово-структурной метастабильности и целенаправленного использования при испытаниях, эксплуатации и обработке, согласно чему необходимо получение метастабильных состояний аустенита в любых фазово-морфологических модификациях: основная аустенитная фаза (А), остаточный (А<sub>ост</sub>), реверсированный (вторичный) (А<sub>вр</sub>), первичный (А<sub>1</sub>), эвтектический (А<sub>э</sub>), пересыщенный (А<sub>пер</sub>) и др. виды аусте-

нита. Выявлены основные физико-химические механизмы и технологические факторы, определяющие формирование метастабильных состояний аустенита в железоуглеродистых сплавах (химический состав, термическая и механическая стабилизация, высокоэнергетические, кинетические, структурно-фазовые и пр.);

2) управляемости кинетикой ДФП при испытаниях и эксплуатации, что реализуется комплексом природно-металлургических факторов, легированием, особенностями структуры сплава, способами термической, термо-деформационной, химико-термической и др. обработок благодаря рациональному использованию различных механизмов, влияющих на получение и степень метастабильности аустенита;

3) обратимости взаимосвязи кинетики ДФП и кинетики формирования свойств, что позволило установить количественные аналитические и графические зависимости получаемых свойств от исходного фазового состава и кинетических параметров реализуемых в сплаве ДФП;

4) повышения энергоемкости за счет реализации ДФП используемый как механизм разветвления диссипации энергии, сбалансированного перераспределения энергосодержания и увеличения статей энергетического баланса на деформационное упрочнения ( $E_{ДУ}$ ), движение дислокаций ( $E_D$ ), зарождение и развитие трещин ( $E_p$ ) и собственно, на превращение ( $E'_{ДФП} = E'_{ДМП} + E'_{ДДС} + \dots$ );

5) синергизма (самоорганизации) и диссипации подводимой извне механической энергии в процессе эволюции фазово-структурного состояния метастабильного сплава. Метастабильный мате-

риал самоорганизуется в соответствии и заложенной в него степени фазовой или структурной метастабильности, лучше адаптируется к условиям эксплуатационной среды, с максимальной эффективностью проявляя необходимые свойства за счет реализации ДФП с запрограммированной изначально (химическим составом и фазовым состоянием, полученным обработкой) оптимальной кинетикой;

б) комплексности в использовании основных механизмов упрочнения, пластификации и формирования специальных свойств (износостойкости, коррозионной, жаростойкости и др.) в сочетании с механизмами ДФП;

7) экономного легирования, взаимозаменяемости легирующих элементов в направлении использования доступных и недорогих, многовариантности систем легирования и количественного соотношения легирующих компонентов для достижения заданного фазового состава;

8) гетерогенизации аустенита — ограниченным растворением, либо напротив — выделением избыточных фаз в аустените (в отличие от общепринятой его гомогенизации) при термообработке, созданием микрогетерогенной регулярной структуры метастабильного аустенита.

На основе использования сформулированных принципов и научных основ проектирования метастабильных сплавов разработаны экономичные материалы нового поколения с повышенными свойствами различного функционального назначения и новые способы термической, термо-деформационной (ТДО), химико-термической (ХТО), термоциклической (ТЦО) и др. видов обработок.

**Высокопрочные безникелевые метастабильные стали** различных систем и параметров легирования: хромомарганцевые Fe–14% Cr–7% Mn–0,5–2% Si–0,1–0,4% C (а. с. 1723185 и 177040); Fe–2–8% Cr–6% Mn–0,3% C и марганцовистые 20Г7С (1–2) Т (а. с. 1717665) аустенитного, аустенитно-мартенситного и мартенситного классов.

Увеличение содержания углерода (0,1–0,4%) и кремния (0,4–2%) в сталях 10Х14Г7, хрома (2–8%) в сталях 30Х2Г6С2Ф вызывает снижение мартенситных точек  $M_s$ ,  $M_f$  и увеличивает с 15 до 100% количество метастабильного аустенита наряду с мартенситом.

Влияние легирующих элементов на механические свойства высокопрочных двухфазных сталей проявляется через изменение фазового соотношения между мартенситом и аустенитом, определяющее кинетику  $\gamma \rightarrow \alpha'$  или  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  ДМП при испы-

таниях (ДМПИ). Повышение пластичности происходит при невысокой интенсивности ДМПИ с малой крутизной мартенситных кривых деформации (стали 20Х14Г7, 30Х6Г6С2Ф, 30Х8Г6С2Ф).

Регулирование фазового состава, степени метастабильности аустенита, кинетики его ДМПИ и управление свойствами разработанных сталей осуществляется изменением температуры нагрева под закалку (850–1200 °С) и временем выдержки (10–60 мин.), условиями охлаждения после аустенитизации (в воде, масле, на воздухе, с печью), температурно-временными параметрами отпуска (200–600 °С,  $\tau=0,5$ –6 час.), разработанными новыми способами закалки со ступенчатым нагревом, ступенчатым охлаждением и др. Это связано с обогащением или, напротив, обеднением аустенита углеродом и легирующими элементами при растворении или выделении карбидов, закреплении дислокаций, уменьшением внутренних напряжений и др. физико-химическими факторами, влияющими на стабильность  $\gamma$ -фазы.

Марганцовистые стали 20Г7С (1–2) Т мартенситного класса разработаны специально для получения в их структуре остаточного аустенита ( $A_{ост}$ ) или реверсированного (вторичного) аустенита ( $A_{вт}$ ) способами термообработки. С помощью закалки со ступенчатым охлаждением на воздухе, например, при 400 °С в сталях сохраняется 18–22% метастабильного  $A_{ост}$ ,  $\gamma_{ост} \rightarrow \alpha'$  ДМПИ которого позволяет повысить комплекс прочностных и пластических свойств до  $\tau_{пч}=1250$ –1300 МПа;  $\tau_{0,3}=720$ –760 МПа;  $g=68$ –84%. После регламентированного нагрева закаленной стали 20Г7СТ в ( $\alpha+\gamma+K$ ) области при 620 °С, 7 мин. (пат. Украины 12555 А) образуется 17%  $A_{вт}$ ,  $\gamma_{вт} \rightarrow \alpha'$  ДМПИ с низкой интенсивностью которого вызывает эффект сверхпластичности ( $g=120\%$ ) в сочетании с достаточно высокой прочностью  $\tau_{пч}=1150$  МПа.

По комплексу механических свойств ( $\sigma_b=1500$ –1900 МПа;  $\sigma_{0,2}=1100$ –1460 МПа;  $\delta=12$ –18%;  $\psi=44$ –61%;  $KCU=0,8$ –1,6 МДж/м<sup>2</sup>) после рациональных режимов термообработки разработанные хромомарганцевые стали превосходят дорогие хромоникелевые высокопрочные стали типа 09Х15Н8Ю, 07Х16Н6 и др., и могут рассматриваться как альтернативные для их эффективной замены.

**Новые способы упрочнения, основанные на принципе гетерогенизации аустенита.** С использованием построенных физико-математических моделей ограниченного растворения (выделения) карбидов при аустенитизации для высо-

копрочных сталей аустенитно-мартенситного и мартенситного классов разработаны технологические схемы и режимы термообработки, основанные на получении неравновесных состояний гетерогенного аустенита (рис. 1). Общими для всех разработанных способов является измельчение зерна, диспергирование структуры мартенсита связанное с увеличением скорости зарождения и одновременно ограничением роста мартенсита, обогащение углеродом и хромом микрообластей вокруг частично растворенных карбидов, сохранение повышенного количества метастабильного  $A_{ост}$ , армированных высокодисперсными карбидами и карбонитридами.

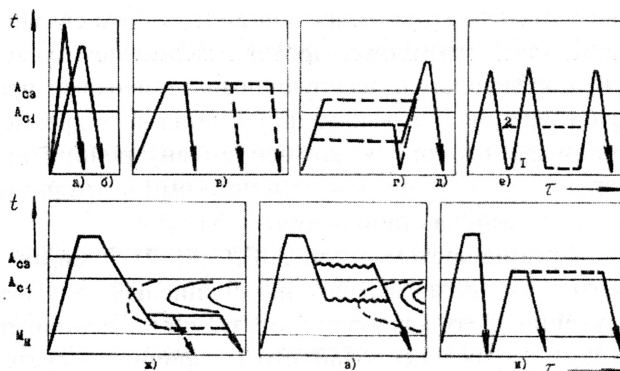


Рис. 1. Технологические схемы закалки высокопрочных сталей из неравновесных состояний гетерогенного аустенита: а, б — скоростная высокотемпературная закалка с нагревом ТВЧ (а) и в соляной ванне (б); в — низкотемпературная закалка из  $(A_{зетт} + K)$  состояния; г, д — закалка со ступенчатым нагревом; е — ТЦО; ж — закалка со ступенчатым охлаждением; з — НТМО; и — нагрев закаленной стали в  $(\alpha + \gamma + K)$  область с регламентированной выдержкой

Совокупность полученных фазово-структурных преимуществ и обеспечивает существенное повышение комплекса механических свойств и износостойкости высокопрочных, конструкционных и инструментальных сталей и чугунов. Скоростная высокотемпературная закалка осуществляется нагревом ТВЧ до 1100–1400 °С, (а.с. 1782243, пат. Украины 4337) или в соляной ванне до 1250–1300 °С (пат. РФ 2005799, пат. Украины 21001А) со скоростями нагрева 70–100 °С/с и 30 °С соответственно (рис. 1 а, б). В результате при сохранении 20–22%  $A_{ост}$  и постепенном его  $\gamma_{ост} \rightarrow \alpha'$  ДМПИ например, в сталях 20X13, 30X13 достигается повышенный уровень свойств:  $\sigma_b = 1620\text{--}1680$  МПа;  $\sigma_{0,2} = 1210\text{--}1310$  МПа;  $\delta = 13\text{--}15\%$ ;  $\psi = 37\text{--}53\%$ ; КСУ=0,4–1,0 МДж/м<sup>2</sup>.

Температурой нагрева и временем выдержки при низкотемпературной закалке с лимитированной аустенитизацией в  $(A_{зетт} + K)$  области при температурах всего на 10–40 °С выше точки  $A_{с3}$  ( $A_{к}$ ) (830–950 °С в зависимости от марки стали) (рис. 1 в) регулируется степень растворения карбидов  $Me_{23}C_6$  в аустените и его гетерогенность. При оптимальных режимах удастся одновременно повысить их прочностные и пластические свойства, а также в ~2,5 раза износостойкость стали Х12М.

Закалка со ступенчатым нагревом предусматривает предварительную выдержку в межкритическом  $(\alpha + \gamma + K)$  или докритическом  $(\alpha + K)$  интервалах с перераспределением легирующих элементов между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами, коалесценцией карбидов и окончательную гетерогенизацию аустенита на завершающей стадии нагрева при 1100 °С,  $\tau = 3\text{--}4$  мин; с последующим охлаждением в масле (рис. 1д) (а. с. 1636458, пат. РФ 2002819). После закалки со ступенчатым нагревом при 720 °С в  $(\alpha + K)$  интервале в стали 30X13 сохраняются 16 % метастабильного  $A_{ост}$  и достигается повышенный комплекс свойств:  $\sigma_b = 1820$  МПа;  $\sigma_{0,2} = 1510$  МПа;  $\delta = 10\%$ ;  $\psi = 41\%$ .

Разработана новая технология закалки со ступенчатым охлаждением на воздухе, (в отличие от общепринятой ступенчатой закалки в расплаве солилитр) выдержкой в обычной печи и последующим охлаждением на воздухе, либо вместе с печью (рис. 1 ж) (а. с. 1636457 и 1696514), которая обеспечивает начало выделения высокодисперсных частиц (или формирование предвыделений) из переохлажденного аустенита, предшествующее последующему мартенситному превращению для сталей с повышенной устойчивостью переохлажденного аустенита. При температурах 100–400 °С и умеренных выдержках 0,5–5 час. она вызывает стабилизацию аустенита и увеличивает его содержание после закалки. После оптимальных режимов получен наиболее высокий комплекс свойств сталей 10X14AG6MФ, 10X14AG6Д2:  $\sigma_b = 1430\text{--}1580$  МПа;  $\sigma_{0,2} = 1160\text{--}1220$  МПа;  $\delta = 10\text{--}16\%$ ;  $\psi = 34\text{--}49\%$ .

Предложены технологии термодаточеской обработки (ВТЦО-1; 2; 3, СТЦО, НТЦО) (рис. 1 е) для высокопрочных сталей аустенитно-мартенситного (17X13Г7С, 30X(4-6)Г6С2Ф), мартенситного (20X13), аустенитно-ферритного (17X15Г12ДСТЛ) классов, инструментальных сталей Х12М, Х12Ф1, 6ХС, 5ХНМ, ХВГ и др., аустенитной стали 110Г13Л, белых износостойких чугунов (ЧХ15Г4Д2, ЧГ5ГД2 и др.). В них использованы

механизмы и эффекты стабилизации, такие как полная или частичная фазовая  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  перекристаллизация, фазовый наклеп, чередование процессов неполного растворения  $\leftrightarrow$  выделения фаз внедрения, гетерогенизирующие аустенит, дисперсионного упрочнения и дестабилизации аустенита. После оптимальных режимов ТЦО измельчается структура мартенсита, увеличивается количество  $A_{\text{ост}}$ , которые гетерогенизованы частично растворенными карбидами, что позволяет существенно повышать пластичность при сохранении высокой прочности сталей, износостойкость сталей и чугунов.

**Износостойкие материалы и способы управления их свойствами.** В целях экономии остродефицитных легирующих компонентов (Ni, Mo, V, Nb и др.) и повышения свойств разработаны экономнолегируемые белые износостойкие чугуны с метастабильной структурой (пат. РФ: 2039840, 2040576, 2102517 и др.).

Микроструктура разработанных чугунов системы Fe–Cr–Mn–C в литом состоянии состоит из дендритов первичного аустенита, мартенсита, эвтектических колоний  $A+Cr_7C_3+Cr_3C_2$  разветвленной (веерообразной) формы и карбонитридов титана (в чугунах ЧХ15Г4ТЮ), в марганцовистых чугунах присутствуют карбиды цементитного типа  $(Fe, Mn)_3C$  и ванадия (VC). С увеличением содержания хрома от 6 до 20% в Fe–Cr–Mn–C чугунах и марганца от 3 до 8% марганцовистых повышается содержание метастабильного аустенита, что сопровождается ростом ударно-абразивной износостойкости, особенно при содержании хрома  $\geq 14\text{--}15\%$  Cr.

Нами впервые предложено регулировать количество, степень метастабильности аустенита способами и параметрами термообработки для управления кинетикой ДФП и свойствами, повышения износостойкости чугунов. В качестве таких обработок рекомендуется использовать закалку с различных температур нагрева (800–1150 °C) с различными выдержками (5–180 мин.), закалку со ступенчатым охлаждением с 1050 °C, изотермической выдержкой при 600–200 °C (30–120 мин.), отпуск при разных температурах (200–650 °C), средне- и низкотемпературную ТЦО.

Для большинства исследованных чугунов обнаружены линейные зависимости между относительной ударно-абразивной износостойкостью ( $\varepsilon$ ) и приростом количества твердых фаз (V-мартенсита и карбидов) в поверхностном слое в процессе изнашивания:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + I_\varepsilon V,$$

где  $\varepsilon_0$  — составляющая износостойкости при условии абсолютной фазовой стабильности сплава;  $I_\varepsilon$  — интенсивность повышения износостойкости ( $I_\varepsilon = d\varepsilon/dV$ ) за счет протекания ДФП, зависящий от химического состава, степени упрочнения метастабильного аустенита и структурных особенностей чугуна.

По механическим свойствам и ударно-абразивной износостойкости разработанные экономнолегируемые метастабильные чугуны ЧХ12Г4Д2, (пат. РФ 2040576), ЧГ10Х4Ю (пат. РФ 2011693), ЧХ15Г5ТЮ (пат. Украины № 64843) не уступают и даже превосходят более дорогие чугуны ЧХ21НФ, ИЧХ28Н2МФТ, ЧХ15Г2НМФТ (КЛИЧ), содержащие дорогие компоненты — никель, молибден и ванадий. Составы разработанных чугунов ЧХ12Г4Д2 и ЧХ15Г5ТЮ, технология производства и обработки деталей дробебетов и футеровочных плит агломерационно-доменного оборудования внедрены соответственно в ОАО «Красный котельщик» (г. Таганрог, Россия) и в ОАО «Металлургический комбинат имени Ильича» (г. Мариуполь, Украина).

Показана возможность повышения механических свойств и износостойкости хромистых инструментальных сталей X12М, X12Ф1, X9Ф и др. за счет получения метастабильного аустенита и управления кинетикой его ДФПИ параметрами закалки (900–1200 °C,  $\tau=15\text{--}60$  мин.), отпуска (при 250–550 °C,  $\tau=20\text{--}180$  мин.) после высокотемпературной закалки с 1150–1180 °C, закалки со ступенчатым охлаждением на воздухе и выдержкой в печи при температурах 100–400 °C,  $\tau=1\text{--}7$  часов.

Метастабильные, функциональные фазово-структурные состояния могут быть получены в поверхностных слоях методами ХТО, плазменной, Электронно-лучевой, лазерной обработок, наплавкой метастабильного металла и пр. Цементацией хромистых (12Х17, 20Х13) и хромомарганцевых (30Х(2-8)Г6С2Ф, 10Х(14-22)Г6СФ и др.) сталей с различным содержанием хрома от 2 до 22% и марганца от 0 до 6% формируются насыщенные слои с повышенным содержанием углерода (до 3–4%) и хрома (до 15–25%) вследствие эффекта реактивной диффузии, соответствующие фазовому составу белых чугунов. Их структура изменяется от аустенитно-карбидной (с большим количеством карбидов  $Cr_{23}C_6$ ) до аустенитно-мартенситной и исходной. Фазовые комбинации и соотношения (аустенит, карбиды, мартенсит,

феррит) регулируются параметрами закалки, отпуска, закалки со ступенчатым охлаждением и др. способами термообработки. При оптимальных фазовых соотношениях и степени метастабильности аустенитной фазы достигается существенное повышение ударно-абразивной износостойкости.

Впервые предложено использовать обезуглероживание при нагреве под закалку для дестабилизации чрезмерно стабильного аустенита в стали 110Г13Л, других износостойких аустенитных сталей и чугунах, что обеспечивает реализацию  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  и  $\gamma \rightarrow \alpha'$  ДМПИ, повышение износостойкости в условиях трения скольжения и абразивного изнашивания.

**Коррозионно-стойкие безникелевые метастабильные стали и способы управления их свойствами.** В целях экономии дефицитного и дорогого никеля, адекватной замены дефицитных хромоникелевых сталей 08Х22Н6Т, 12Х18Н9, 35Х23Н7СЛ, 40Х24Н12СЛ и др., а также повышения физико-механических свойств разработаны новые безникелевые коррозионно-стойкие и жаростойкие стали аустенитно-ферритного класса на Fe-Cr-Mn основе (пат. Украины 18012А, 34980А, 23183).

С увеличением содержания хрома от 14 до 22% в стали 08Х14Г6СФ мартенситная фаза заменяется ферритной, количество которой возрастает с 46 до 64 %, а в литых сталях 14Х22Г12С2ТЛ до 82%. При этом уменьшается интенсивность и полнота  $\gamma \rightarrow \alpha'$  ДМПИ, снижаются прочностные свойства, однако значительно повышаются пластические характеристики и ударная вязкость. Впервые показана возможность регулирования с помощью параметров термообработки (температуры нагрева и времени выдержки), схем и параметров ТЦО — степени метастабильности аустенитной фазы, для управления кинетикой его  $\gamma \rightarrow \alpha'$  ДМПИ и свойствами аустенитно-ферритных сталей. С увеличением температуры нагрева под закалку от 850 до 1150 °С в стали 08Х22Г6СФ уменьшается, а в сталях типа 17Х16Г12Д2СТЛ увеличивается содержание феррита, соответственно изменяется количество метастабильного аустенита и кинетика его  $\gamma \rightarrow \alpha'$  ДМПИ. При оптимальных фазовом составе и кинетике  $\gamma \rightarrow \alpha'$  ДМПИ после термообработки повышается комплекс прочностных, пластических свойств и ударной вязкости:  $\sigma_r=470-600$  МПа,  $\sigma_b=760-1240$  МПа,  $\delta=28-46\%$ ,  $\psi=20-67\%$ , КСУ=2,5–3,75

МДж/м<sup>2</sup> разработанных сталей (горячедеформированных и литых), который значительно превышает свойства стандартных сталей аустенитно-ферритного (08Х22Н6Т, 08Х18Г8Н2Т) и аустенитного (10Х18Н9Л) классов.

В ряде агрессивных сред: концентрированная азотная кислота, технический аммиак, 25 % растворы моноэтаноламина и аммиака разработанные безникелевые стали аустенитно-ферритного класса имеют достаточно высокие показатели коррозионной стойкости (в HNO<sub>3</sub> — V=0,003(–)0,007 мм/год; 25% растворе NH<sub>4</sub>OH V=0,0035–0,007 мм/год и т.д.), морской водесоответствующие весьма стойкой группе по ГОСТ 13819-68, а сталь 12Х16Г10ДСТЛ (пат. Украины 34980) по механическим свойствам превосходит в 1,5–2 раза сталь 12Х18Н9Л. К тому же новая метастабильная сталь обладает повышенной кавитационной стойкостью в сравнении со стабильной аустенитной 12Х18Н9Л, т.к. претерпевает  $\gamma \rightarrow \alpha'$  ДМПИ, при этом она на 3500 грн./т дешевле. Эта сталь и технология отливки и обработки деталей насосов внедрены в ОАО «Завод Южгидромаш» (г. Бердянск, Украина).

Для замены дорогих и дефицитных хромоникелевых жаростойких сталей (35Х23Н7СЛ, 40Х24Н12СЛ и др.), применяемых для изготовления деталей печной арматуры, по результатам проведенных исследований разработана безникелевая жаростойкая сталь 35Х23Г3СФЛ (Пат. Украины 23183).

Производственные испытания деталей арматуры термических печей на протяжении длительной эксплуатации подтвердили высокие эксплуатационные свойства разработанной стали 35Х23Г3СФЛ, которая внедрена в производство фирмы «Азовметаллург» ОАО «Азов» (г. Мариуполь, Украина).

Таким образом разработанные метастабильные сплавы нового поколения имеют неоспоримые преимущества перед фазово стабильными, заключающиеся в самоорганизации фазово-структурного состояния и лучшей адаптации в условиях эксплуатации, экономии дорогих легирующих компонентов, получении повышенного комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств (прочностных, пластических, ударной вязкости, коррозионной стойкости, износостойкости и т. д.), повышении надежности и долговечности деталей машин и инструмента