

CRYSTAL-LATTICE DEFECTS

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Bb, 64.60.Ej, 64.60.qj, 66.30.Dn, 68.35.Fx, 81.10.Jt

Массоперенос и диффузионное распределение элементов при неравновесной аустенитизации стали 20Х13

А. П. Чейлях, Е. Г. Фомина, И. М. Олейник, Я. А. Чейлях

Государственное высшее учебное заведение
«Приазовский государственный технический университет»,
ул. Университетская, 7,
87555 Мариуполь, Украина

Выполнено моделирование и расчёт диффузионного распределения концентраций хрома, углерода и железа вокруг карбидов стали 20Х13 в условиях неравновесного кратковременного нагрева при температуре 1100°C для случаев полного и частичного растворения карбидов. Получены количественные характеристики химической неоднородности гетерогенной структуры аустенита перед мартенситным превращением.

Ключевые слова: карбид, массоперенос, диффузия, неравновесная аустенитизация.

Виконано моделювання та розрахунок дифузійного розподілу концентрацій хрому, вуглецю і заліза навколо карбідів сталі 20Х13 в умовах нерівноважного короткочасного нагрівання за температури 1100°C для випадків повного та часткового розчинення карбідів. Отримано кількісні характеристики хімічної неоднорідності гетерогенної структури аустеніту перед мартенситним перетворенням.

Ключові слова: карбід, масоперенесення, дифузія, нерівноважна аустенітизація.

The diffusion distribution of the chromium, carbon, and iron concentrations

Corresponding author: A. P. Cheiliakh
E-mail: cheilyakh_o_p@pstu.edu

State Higher Education Institute ‘Pryazovskyi State Technical University’,
7 Universytets’ka Str., UA-87555 Mariupol, Ukraine

Citation: A. P. Cheiliakh, E. G. Fomina, I. M. Oliynyk, and Y. A. Cheilyakh, Mass Transfer and Diffusion Distribution of Elements at Non-Equilibrium Steel 20Cr13 Austenitization, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 2: 159–173 (2020) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.42.02.0159](https://doi.org/10.15407/mfint.42.02.0159).

around the carbides of 20Cr13 steel under conditions of short-term heating at a temperature of 1100°C in case of complete and partial dissolution of carbides is simulated and calculated. Quantitative characteristics of the chemical heterogeneity in the heterogeneous structure of austenite before the martensitic transformation are obtained.

Key words: carbide, mass transfer, diffusion, non-equilibrium austenitization.

(Получено 11 марта 2019 г.; окончат. вариант — 21 ноября 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработанные технологии закалки с использованием кратковременного нестационарного нагрева стали 20X13 [1–3], при котором происходит неполное растворение частиц карбидной фазы в аустените, основаны на принципе формирования неоднородности состава γ -твердого раствора при аустенитизации. Такие технологии обеспечили получение комплекса высоких механических свойств благодаря гетерогенизации аустенита за счет изменения состава твердого раствора вокруг оставшихся карбидов и в местах расположения растворенных.

В работе [4] выполнено математическое моделирование процесса растворения карбидов хрома стали 20X13 при температурах 1250°C, 1100°C и 950°C. С помощью примененных методик расчета определено время растворения карбида определенного исходного размера, а также размер карбидов, оставшихся нерастворёнными полностью при заданных параметрах нагрева (температуры и времени). Сопоставление расчетных и экспериментальных данных продемонстрировало их удовлетворительное соответствие.

Настоящая работа является продолжением работ [3, 4], и ее целью является установление характера и закономерностей распределения хрома, углерода и железа в аустените стали 20X13 вокруг частично растворенных карбидов и в местах их полного растворения в неравновесных условиях.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Растворение карбидов при кратковременном нестационарном нагреве можно представить в следующих стадиях:

- растворение начинается с поверхностного адсорбционного слоя, окружающего поверхность частиц карбида;
- термическая диссоциация, при которой разрушаются межатомные связи в карбиде;
- диффузионный массоперенос атомов углерода и карбидообразующих элементов от поверхности карбида в аустенитную матрицу.

Изменение концентрации C диффундирующего вещества в пространстве и во времени описывается вторым законом Фика:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}. \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии.

Для стационарных условий $dC/dt = 0$ и при сферической форме карбида второй закон Фика имеет вид [5]:

$$\frac{d^2C}{dr^2} + 2 \frac{dC}{dr} = 0, \quad (2)$$

где r — расстояние от центра карбида до рассматриваемой точки, $R < r < \infty$ (R — радиус карбида).

После интегрирования уравнения (1), анализа граничных параметров концентраций элементов (при $r \rightarrow \infty$, $r \rightarrow R$) и последующего дифференцирования уравнения концентрации по dr получаем зависимость концентрации элемента от расстояния до центра карбида:

$$C = \frac{A}{r} + B. \quad (3)$$

Здесь A и B — постоянные интегрирования, которые определяются из следующих условий:

– при $r \rightarrow \infty$, $C \rightarrow B$, которую можно представить как $B = C_0$, где C_0 — концентрация рассматриваемого химического элемента в твердом растворе вдали от карбида;

– при $r \rightarrow R$, $C \rightarrow C_n$, где C_n — равновесная концентрация рассматриваемого химического элемента в карбиде и твердом растворе в равновесии с карбидом Me_xC_y , например $Cr_{23}C_6$ или Cr_7C_3 .

Следовательно, $A = R(C_n - C_0)$.

В произвольной точке (r) γ -твердого раствора концентрация элемента:

$$C = \frac{A}{r} + B = \frac{R(C_n - C_0)}{r} + C_0. \quad (4)$$

Тогда, при дифференцировании концентрации в уравнении (4) по dr получим:

$$\frac{dC}{dr} = \frac{-R(C_n - C_0)}{r^2}. \quad (5)$$

На основании первого закона Фика поток вещества от поверхности карбида в γ -твердый раствор с учетом уравнения (2) можно считать по следующей формуле:

$$j = -D \, 4\pi R^2 \frac{dC}{dr}, \quad (6)$$

где D — коэффициент диффузии рассматриваемого элемента в аустените.

С учетом уравнения (5) для рассматриваемого случая уравнение (6) преобразуем к виду:

$$j = D 4\pi R^2 \frac{R(C_n - C_0)}{r^2}. \quad (7)$$

Тогда на поверхности карбида (при $r = R$) поток вещества составит:

$$j = D 4\pi R^2 \frac{R(C_n - C_0)}{R^2} = D 4\pi R(C_n - C_0). \quad (8)$$

Изменение массы частицы карбида при растворении описывается следующими дифференциальными уравнениями:

– изменение массы карбида (в граммах) при его неполном растворении в единице объема

$$dm = 4\pi R^2 \rho dr, \quad (9)$$

где ρ — плотность карбида;

– изменение массы карбида (в граммах) при диффузии углерода в единице объема

$$dm = \frac{A_k}{A_c} D_c 4\pi R^2 \rho_c \left[-\frac{C_n - C_0}{R} \right] dt, \quad (10)$$

где D_c и ρ_c — коэффициент диффузии и плотность углерода, A_k и A_c — атомные массы карбида и углерода.

Аналогично можно определить изменение массы карбида при растворении через диффузионный поток металла.

Приравнявая дифференциальные уравнения изменения массы (9) и (10) и сделав некоторые преобразования, получим равенство производных по dr и dt :

$$Rdr = \frac{A_k}{A_c \rho_k} D_c \rho_c \left[-(C_n - C_0) \right] dt. \quad (11)$$

После интегрирования уравнения (11.7) в пределах $R_0 - R$ и $0 - t$ получим:

$$R_0^2 - R^2 = 2 \left(\frac{A_k \rho_c}{A_c \rho_k} \right) D_c (C_n - C_0) t. \quad (12)$$

Из уравнения (12) получим время неполного растворения карбида:

$$t = \frac{(R_0^2 - R^2)A_C \rho_K}{2A_K \rho_C D_C (C_n - C_0)}. \quad (13)$$

Время полного растворения карбида рассчитывается исходя из условия $R = 0$, тогда получаем:

$$t = \frac{R_0^2 A_C \rho_K}{2A_K \rho_C D_C (C_n - C_0)}. \quad (14)$$

Время по формулам (13) и (14) рассчитывается на одну долю концентрации $(C_n - C_0)$ элемента, выраженной в объемных долях, так как A_K/ρ_K и A_C/ρ_C определяются в объемных долях.

Процессы растворения карбидов протекают по диффузионному механизму и скорость их определяется скоростью диффузии. Определение концентрации диффундирующего вещества в пространстве и во времени описывается вторым законом Фика. В этом случае для уравнения $dC/dt = D(d^2C/dr^2)$ применяется решение, используемое для диффузии из бесконечно тонкого слоя или точечного источника в неограниченное пространство [6]. Очевидно, оно применимо для диффузии элементов при неполном и полном растворении карбида, а также при растворении адсорбционного слоя вокруг карбида.

Определение плоскостного однонаправленного изменения концентрации элементов в направлении градиента концентрации описывается следующими уравнениями [5–7]:

$$C_{(r,t)} = (C_n - C_0) \left(\frac{q}{2\sqrt{\pi Dt}} \right) \exp \left[-\frac{(r - r_0)I}{4Dt} \right] + C_0 \quad (15)$$

или

$$C_{(r,t)} = (C_n - C_0) \left(\frac{q}{2\sqrt{\pi Dt}} \right) \exp \left[-\frac{r^2}{4Dt} \right] + C_0, \quad (16)$$

где q — мощность мгновенного источника. Для неполного растворения карбида $q = \sqrt{R_0^2 - R_k^2}$ (R_0 — начальный размер, R_k — конечный размер), следовательно, для полного растворения карбида $q = R_0$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

В настоящей работе произведен расчет объемных концентраций хрома и углерода при кратковременном нагреве (3 мин) стали

20X13 при температуре аустенитизации 1100°C несколько больше, чем при равновесном растворении карбида $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ ($\cong 1000^\circ\text{C}$). По данным работы [8] сталь 20X13 в исходном состоянии имела структуру смеси феррита и карбида хрома $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$, в котором часть атомов хрома замещена железом. Известно [9], что в хромистых сталях, содержащих 5–8% (масс.) Cr (сталь 20X13 содержит 12–14% масс. Cr), образуется карбид $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$. Тип решетки карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ такой же, как у карбида Cr_{23}C_6 — сложная кубическая гранецентрированная. У этих карбидов одинаковое общее количество атомов ($n = 116$ атомов) и количество атомов углерода (24 атома), но меньше атомов хрома (60 атомов), так как в карбиде $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ присутствует железо (32 атома). Содержание химических элементов в карбиде $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ следующее: 34,40% масс. Fe, 60,06% масс. Cr и 5,54% масс. C.

Плотность карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ рассчитана по следующей формуле [10]

$$\rho = \frac{nmA}{V}, \quad (17)$$

где n — число атомов в решетке карбида, m — масса одного атома водорода, равная $1,65 \cdot 10^{-24}$ г, A — атомная масса карбида, V — объем решетки карбида.

Рассчитанная плотность карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ ($\rho = 7,15$ г/см³) больше, чем у карбида Cr_{23}C_6 ($\rho = 6,97$ г/см³), что связано с присутствием железа.

Для расчета массопереноса хрома при температуре аустенитизации 1100°C использовались данные работ [6, 11, 12], согласно которым коэффициенты диффузии составляли: $D_{\text{Cr}} = 10,3 \cdot 10^{-12}$ см²/с, $D_{\text{C}} = 18,2 \cdot 10^{-12}$ см²/с. Для высокого содержания хрома в карбиде и адсорбционном слое предполагалось, что коэффициент диффузии близок к $0,6 \cdot 10^{-16}$ м²/с.

Диффузия углерода при температуре 1100°C определялась по данным работ [13, 14] для случаев: при 9% Cr в твердом растворе — $D_{\text{C}} = 5,0 \cdot 10^{-12}$ м²/с и при 70% Cr — $D_{\text{C}} = 2,2 \cdot 10^{-12}$ м²/с.

Определялись средние геометрические коэффициентов диффузии для хрома и углерода, что наиболее справедливо для показательной функции $D = D_0 \exp(-Q/RT)$. При 1100°C они составляют для хрома $D_{\text{Cr}} = 3,3 \cdot 10^{-16}$ м²/с и для углерода $D_{\text{C}} = 3,32 \cdot 10^{-12}$ м²/с. В данном случае коэффициенты диффузии не зависят от направления координат и времени.

Изменение концентрации железа от расстояния во времени рассчитывалось по материальному балансу и предполагалось, что диффузия железа происходит по механизму кольцевого обмена железа с хромом.

Для расчета времени и изменения концентрации при растворе-

нии карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ применялись данные приведенные в работе [4], в которой для стали 20Х13 были указаны размеры карбидов определенные методом растровой электронной микроскопии до и после нагрева при 1100°C в течение 3 мин. Было обнаружено следующее изменение размеров частиц карбида:

– частицы с начальным размером $d_0 = 0,6$ мкм полностью растворились;

– частицы с начальным размером $d_0 = 1,6$ мкм уменьшились до $d_k = 0,7-1,3$ мкм;

– частицы с начальным размером $d_0 = 2,5$ мкм изменились до $d_k = 1,6-2,0$ мкм.

В настоящей работе расчеты производились для пяти вариантов изменения радиуса карбида (R_0 — начального и R_k — конечного). Расчеты концентрации производились в объемных долях, так как такая концентрация применялась в расчете времени растворения карбида:

– для расчета состава хрома $(C_n - C_0) = (0,5872 - 0,0969) = 0,4903\%$ об. Cr;

– для расчета состава углерода $(C_n - C_0) = (0,1115 - 0,0004) = 0,1111\%$ об. С.

Исходные данные и время диффузии хрома и углерода при растворении частиц карбида, рассчитанные по формулам (13) и (14), приведены в табл. 1. Время растворения карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$, рассчитанное для диффузии углерода, на четыре порядка меньше, чем время, рассчитанное для диффузии хрома, так как коэффициент диффузии углерода D_C на четыре порядка больше коэффициента диффузии хрома D_{Cr} . Из таблицы 1 видно, что время растворения карбида прямо пропорционально мощности источника для непол-

ТАБЛИЦА 1. Исходные данные и время диффузии углерода и хрома при неполном и полном растворении карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ в аустените при температуре 1100°C .

TABLE 1. Initial data and time of diffusion of carbon and chromium for the incomplete and complete dissolution of $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ carbide in austenite at a temperature of 1100°C .

Варианты	R_0 , мкм	R_k , мкм	$R_0^2 - R_k^2$, мкм ²	Время диффузии t , с	
				Углерод	Хром
I	1,25	0,80	0,9225	0,02400	115
II	1,25	1,00	0,5685	0,01500	70
III	0,80	0,35	0,5175	0,01300	64
IV	0,80	0,65	0,2175	0,00570	27
V	0,30	0,00	0,0900	0,00236	11

ного растворения ($R_0^2 - R_k^2$), а для полного растворения — R_0^2 .

Изменения концентраций углерода, хрома и железа при растворении карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ приведены на рис. 1–3. Так как расчет времени по формулам (13) и (14) применим для оценки концентрации $C(r, t)$ в объемных долях или процентах, поэтому концентрация элементов Fe, Cr, и C, входящих в состав карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$, оценивалась в объемных процентах.

Известно [14], что процессы растворения карбида контролируются менее подвижным элементом, в данном случае хромом, т.е. временем диффузии при растворении карбида является t_{Cr} . Концентрация углерода рассчитывалась при времени диффузии углерода t_{C} , в результате на кривой получается пик. При времени диффузии хрома t_{Cr} , когда заканчивается растворение карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$, на кривой концентрации углерода наблюдается снижение пика и выравнивание концентрации углерода (см. рис. 1–3).

На рисунках 1, 2 показаны четыре кривые, полученные при расчетах растворения карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ и характеризующие изменения концентраций: 1 — Fe при времени диффузии хрома; 2 — Cr при времени диффузии хрома; 3 — C при времени диффузии хрома; 4 — C при времени диффузии углерода.

Для рассчитываемой координаты r концентрация определялась по формуле (16). Начала координат помещены:

- для неполного растворения карбида в $r = R_k$;
- для полного растворения карбида в центральную точку карби-

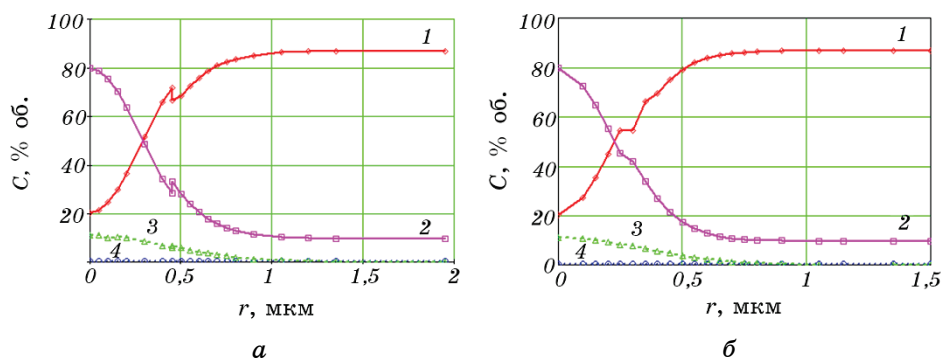


Рис. 1. Изменение концентраций в аустените (в % об.) железа, хрома, углерода при неполном растворении карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ при 1100°C ($R_0 = 1,25$ мкм): 1 — Fe при t_{Cr} , 2 — Cr при t_{Cr} , 3 — C при t_{Cr} , 4 — C при t_{C} ; мощность источника $R_0^2 - R_k^2 = 0,9225$ мкм² (а) и $0,5658$ мкм² (б).

Fig. 1. Change in the concentrations in austenite (in % vol.) of iron, chromium, and carbon with incomplete dissolution of carbide $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ at 1100°C ($R_0 = 1.25$ μm): 1—Fe at t_{Cr} , 2—Cr at t_{Cr} , 3—C at t_{Cr} , 4—C at t_{C} ; the power of the source is $R_0^2 - R_k^2 = 0.9225$ μm² (a) and 0.5658 μm² (b).

да;

– для адсорбционного слоя в $r = R_0$.

Растворение частиц карбидов начинается с растворения адсорбционного слоя, находящегося на их поверхности. Толщина адсорбционного слоя принята двухатомной ($\cong 0,001$ мкм), что соответствует параметру решетки карбида хрома. Состав элементов в адсорбционном слое вокруг карбида следующий: 79,69% об. Cr, 11,15% об. C, 9,16% об. Fe. Такой же состав обнаружен при неполном растворении карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ на границе карбид–твердый раствор и при полном растворении — в центре растворенного карбида.

В связи с растворением адсорбционного слоя в координате $r = R_0$ на концентрационных кривых обнаруживается скачок концентрации связанный с увеличением концентрации хрома и углерода и с уменьшением концентрации железа. Эти данные приведены в табл. 2.

Анализируя данные табл. 2, можно обнаружить, что скачок концентрации при неполном растворении карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ для $r = R_0$ связан с толщиной растворенного слоя карбида. Чем меньше эта толщина ($R_0 - R_k$) растворенного слоя карбида, тем больше скачок концентрации в точке $r = R_0$. Знак «+» указывает на увеличение концентрации, «-» на уменьшение.

Скачок концентрации для углерода составляет сотые или тысяч-

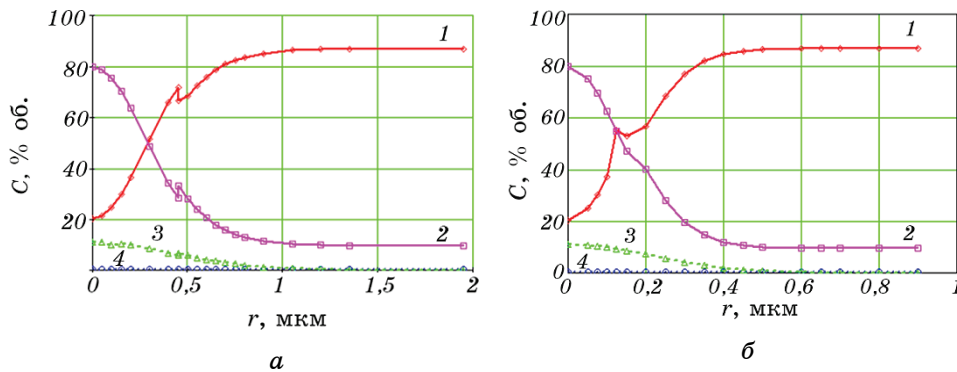


Рис. 2. Изменение в стали 20Х13 концентраций (в % об.) железа, хрома, углерода при неполном растворении частиц карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ до разных размеров при 1100°C : $R_0 = 0,8$ мкм, $R_k = 0,35$ мкм, мощность источника $R_0^2 - R_k^2 = 0,5175$ мкм² (а), $R_0 = 0,8$ мкм, $R_k = 0,65$ мкм, мощность источника $R_0^2 - R_k^2 = 0,2175$ мкм² (б); 1 — Fe при t_{Cr} , 2 — Cr при t_{Cr} , 3 — C при t_{Cr} , 4 — C при t_{C} .

Fig. 2. The change in the concentrations of iron, chromium and carbon in steel 20Cr13 (in % vol.) in the case of incomplete dissolution of $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ carbide particles to different sizes at 1100°C : $R_0 = 0.8$ μm , $R_k = 0.35$ μm , power source $R_0^2 - R_k^2 = 0.5175$ μm^2 (a), $R_0 = 0.8$ μm , $R_k = 0.65$ μm , the power of the source is $R_0^2 - R_k^2 = 0.2175$ μm^2 (b); 1—Fe at t_{Cr} , 2—Cr at t_{Cr} , 3—C at t_{Cr} , 4—C at t_{C} .

ные доли процента и практически его невозможно указать на рисунках. Концентрация углерода, рассчитанная по времени диффузии хрома t_{Cr} , составляет 0,19–0,20% об. или 0,08–0,09% масс.

Концентрация хрома в точке $r = R_0$ связана с мощностью источника ($R_0^2 - R_k^2$) и с начальным размером частиц карбида R_0 .

При растворении частиц карбида $Fe_8Cr_{15}C_6$ при 1100°C обнаруживается несколько зон, связанных с диффузией хрома. Схематически эти зоны показаны на рис. 4.

Расстояние L между центрами соседних карбидов определялось по следующей формуле [15]:

$$L = d_0 \left(\sqrt{\frac{1,9}{f}} - 1 \right), \quad (18)$$

где d_0 — начальный диаметр частицы карбида, f — объемная доля карбида с размером d_0 .

Для исходного состояния стали 20X13 определено общее количество карбидов, которое составляет 7,66% об. Исходя из предположения, что объемная доля пропорциональна площади поверхности карбида, она определялась с исходными размерами d_0 частиц карбидов, равными 2,5, 1,6, 0,6 мкм, а затем рассчитывалось расстояние между центрами L . Полученные данные приведены в табл. 3. Здесь также приведены данные, полученные расчетом (по направ-

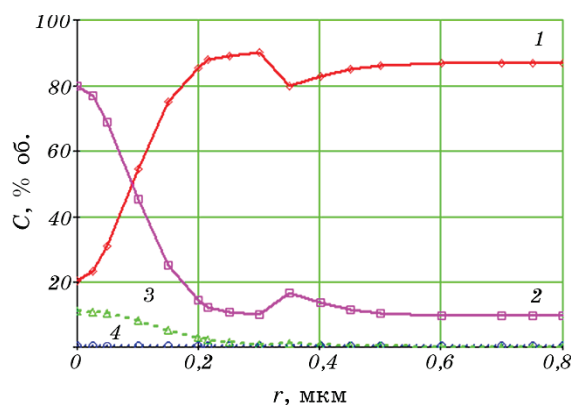


Рис. 3. Изменение в стали 20X13 концентраций (в % об.) железа, хрома, углерода при полном растворении частиц карбида $Fe_8Cr_{15}C_6$ при 1100°C ($R_0 = 0,3$ мкм) $d_0 = 0,6$ мкм; 1 — Fe при t_{Cr} , 2 — Cr при t_{Cr} , 3 — C при t_{Cr} , 4 — при t_C . Мощность источника $R_0^2 - R_k^2 = 0,09$ мкм².

Fig. 3. The change in the concentrations of iron, chromium, and carbon in steel 20Cr13 (in % vol.) for the total dissolution of $Fe_8Cr_{15}C_6$ carbide particles at 1100°C ($R_0 = 0.3$ μm) $d_0 = 0.6$ μm ; 1—Fe at t_{Cr} , 2—Cr at t_{Cr} , 3—C at t_{Cr} , 4—at t_C . The power of the source is $R_0^2 - R_k^2 = 0.09$ μm^2 .

лению радиуса) длины диффузии хрома $L_{\text{диф}}$ и длины, в которой отсутствует диффузия хрома: для неполного растворения карбида, равной $L - 2(R_k + L_{\text{диф}})$; для полного растворения карбида — $L - L_{\text{диф}}$.

Как видно из табл. 3 длина $L_{\text{диф}}$ и длина зоны, в которой отсутствует диффузия хрома, связаны с исходным размером карбида (R_0) и мощностью источника ($R_0^2 - R_k^2$). Уменьшение этих факторов вызывает уменьшение $L_{\text{диф}}$ и увеличение размеров зоны без диффузии хрома в твердом растворе $2(R_k + L_{\text{диф}})$, что зависит от мощности источника ($R_0^2 - R_k^2$). Разную растворимость карбида одинакового исходного размера можно объяснить неравномерным распределением температуры из-за кратковременного нагрева и присутствием пересекающихся потоков диффузии, что тормозит и даже прекращает диффузию в данном направлении.

Структура стали 20X13 после кратковременного нагрева при 1100°C состоит в объеме при неполной растворимости из гетерогенного γ -твердого раствора и частиц карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$, а в объеме при полной растворимости карбида — из гетерогенного γ -твердого раствора (рис. 4).

Химический состав карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ следующий:

– в объемных процентах — 30,13% Fe, 58,72% Cr, 11,15% C;

– в массовых процентах — 34,4% Fe, 60,06% Cr, 5,54% C.

В случаях полного и неполного растворения частиц карбида со-

ТАБЛИЦА 2. Изменение концентрации хрома и железа, а также скачок концентрации элементов при растворении карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ в аустените.

TABLE 2. Chromium and iron concentration changes, as well as a jump in the concentration of elements during dissolution of $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ carbide in austenite.

№ вар.	R_0 , мкм	R_k , мкм	$(R_0 - R_k)$, мкм	$(R_0^2 - R_k^2)$, мкм ²	Изменение концентрации от R_k до R_0				Скачок концентрации			
					Хром		Железо		% об.		% масс.	
					% об.	% масс.	% об.	% масс.	Cr	Fe	Cr	Fe
I	1,25	0,80	0,45	0,9225	28,13 33,13	26,15 30,95	71,68 66,67	73,76 68,96	+5,0	-5,0	+4,8	-4,8
II	1,25	1,00	0,25	0,5625	45,28 51,28	42,80 48,80	54,53 48,52	57,09 51,10	+6,0	-6,0	+6,0	-6,0
III	0,80	0,35	0,45	0,5175	16,06 21,06	14,75 19,44	83,75 78,74	85,16 80,47	+5,0	-5,0	+4,69	-4,69
IV	0,80	0,65	0,15	0,2175	46,92 54,49	44,445 52,015	52,89 45,32	55,465 47,895	+7,57	-7,57	+7,57	-7,57
V	0,30	0,00	0,30	0,090	9,85 17,85	9,00 16,43	89,96 81,95	90,92 83,49	+8,0	-8,0	+7,43	-7,43

ТАБЛИЦА 3. Расстояния между центрами частиц карбидов $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ и длина диффузионных зон, полученных при температуре нагрева стали 20Х13 1100°C, 3 мин.**TABLE 3.** Distances between the centers of carbide particles $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ and the length of the diffusion zones obtained at the heating temperature of steel 20Cr13 1100°C, 3 min.

Вар.	R_0 , мкм	R_k , мкм	$(R_0 - R_k)$, мкм	$(R_0^2 - R_k^2)$, мкм ²	L , мкм	$L_{\text{диф}}$, мкм	$2(R_k + L_{\text{диф}})$, мкм	Длина без диффузии Cr, мкм
I	1,25	0,80	0,45	0,9225	12,55	1,95	5,5	7,05
II	1,25	1,00	0,25	0,5625	12,55	1,15	4,3	8,25
III	0,80	0,35	0,45	0,5175	13,54	1,35	3,4	10,14
IV	0,80	0,65	0,15	0,2175	13,54	0,70	2,7	10,84
V	0,30	0,00	0,30	0,0900	14,45	0,70	1,4	13,05

став γ -твердого раствора в зонах, где происходит диффузия хрома, неравномерный по хрому, что характеризуют кривые на рис. 1–3. Расчеты показывают, что в условиях кратковременного нагрева при 1100°C (3–4 мин) углерод, из-за большой подвижности, успевает выравнивать свою концентрацию и практически равномерно распределяется во всех зонах γ -твердого раствора. В зоне $(R_0 - R_k)$ для неполного растворения и зоне (R_0) при полном растворении карбида содержание углерода 0,19% об. С или 0,09% масс. С. В зоне $r > R_0$, где идет совместная диффузия растворенного адсорбционного слоя и растворенного карбида, содержание углерода 0,2% об. С или 0,0886% масс. С.

На границе полностью нерастворившегося карбида (R_k) и в центре полностью растворившегося карбида состав γ -твердого раствора следующий:

- в объемных процентах – 20,12% Fe, 79,69% Cr, 0,19% С;
- в массовых процентах – 21,825% Fe, 78,085% Cr, 0,09% С.

Состав γ -твердого раствора, в зонах которого нет диффузии хрома: $L - 2(R_k + L_{\text{диф}})$ — неполное растворение карбида; $L - 2L_{\text{диф}}$ — полное растворение карбида для всех рассматриваемых вариантов следующий:

- в объемных процентах: 86,72% Fe, 9,69% Cr, 0,20% С, 0,85% Mn, 2,54% Si;
- в массовых процентах: 89,29% Fe, 9,013% Cr, 0,09% С, 0,80% Mn, 0,80% Si.

В зоне, где происходит диффузия хрома — $L_{\text{диф}}$, содержание хрома в γ -твердом растворе изменяется по экспоненциальному закону. Концентрация хрома в зоне растворения карбида и диффузии хрома

$(R_0 - R_k)$ для неполного растворения карбида и (R_0) для полного растворения карбида изменяется от 79,69% об. Cr или 78,085% масс. Cr до значений, указанных в табл. 2 (верхняя цифра). В зоне от R_0 до конца диффузии хрома ($L_{\text{диф}} - R_0$) содержание хрома изменяется от показанного в табл. 2 (нижняя цифра) до 9,69% об. Cr или 9,013% масс. Cr, а также в ней присутствуют марганец и кремний.

В точке R_0 наблюдается скачок концентрации (табл. 2), который возникает в связи с совместной диффузией элементов растворенного адсорбционного слоя и растворенного карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$. Скачок концентраций хрома и железа для рассмотренных пяти вариантов составляет 4,9, 5,98, 4,9, 7,56, 7,79 ат.% и близок к скачкам концентраций в объемных процентах (см. табл. 2).

Таким образом, разработанная технология гетерогенной термической обработки стали 20X13 позволяет в твердом растворе увеличить содержание углерода до 0,09% масс. по сравнению с 0,07% масс., а в зоне $(R_0 - R_k)$ получить в твердом растворе, для рассматриваемых вариантов, содержание хрома выше 52,015–19,44% масс. Cr и сохранить нерастворенными частицы карбида хрома в количестве 3,65% об. с диаметрами 0,7–1,3 мкм и 1,6–2,0 мкм, которые окружены твердым раствором с неоднородным содержанием хрома

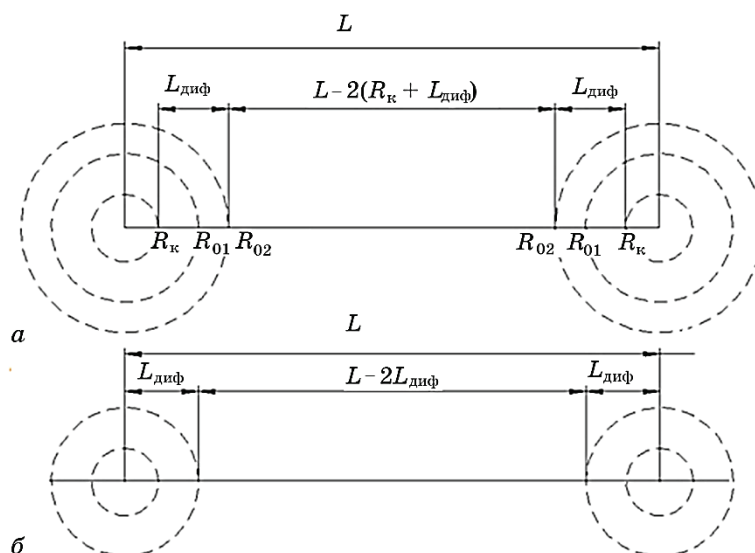


Рис. 4. Схема размеров диффузионных зон при растворении частиц карбидов $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ при 1100°C, время выдержки 3 мин для случаев: неполное растворение (а), полное растворение (б).

Fig. 4. Diagram of the sizes of diffusion zones during dissolution of $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ carbide particles at 1100°C, holding time 3 min for cases: incomplete dissolution (a) and complete dissolution (b).

и содержанием углерода в пределах 0,19–0,8% об. Такой гетерогенный твердый раствор появился в результате полного или неполного растворения карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$, при его содержании $\cong 4\%$ об.

Таким образом, расчеты показали, что аустенитизация стали 20Х13 при 1100°C в течение 3 мин приводит к сохранению частиц карбида $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$ в количестве 3,65% об. с диаметрами 0,7–1,3 мкм и 1,6–2,0 мкм, оставшихся при неполном растворении частиц карбидов исходных размеров $d_0 = 1,6$ мкм и $d_0 = 2,5$ мкм. При этом количество растворенных карбидов составляет 4,01% об.

Оставшиеся карбиды окружены слоем γ -твердого раствора, в котором концентрация хрома превышает 9,013% масс. На границах исходных частиц карбида концентрация хрома в γ -твердом растворе составляет 52,015–19,44% масс. для частичного растворения, а для полного растворения карбида — 16,43 % об. Cr.

Максимальное содержание хрома составляет 78,085% масс. на границах нерастворившихся частиц карбидов и в центрах полностью растворившихся карбидов.

За время диффузии хрома t_{Cr} концентрация углерода выравнивается во всем объеме γ -твердого раствора, в том числе и в местах бывшего расположения частиц карбида до 0,83–0,88% масс.

4. ВЫВОДЫ

1. Разработана модель и методика расчета процесса растворения частиц карбидов хрома при гетерогенной неравновесной аустенитизации при температуре 1100°C в течение 3–4 мин.
2. Установлены закономерности неравномерного распределения основных элементов (Fe, Cr, C), входящих в состав карбида хрома $\text{Fe}_8\text{Cr}_{15}\text{C}_6$, в γ -твердом растворе вокруг не полностью растворенных частиц карбидов, характеризующие его гетерогенность.
3. Полученные результаты подтверждают преимущества микрогетерогенного распределения основных легирующих элементов и углерода в сталях типа 20Х13 при гетерогенной аустенитизации, что может быть использовано при разработке новых технологий упрочняющих обработок.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Чейлях, *Металлы*, № 2: 75 (1995).
2. А. П. Чейлях, *Металлы*, № 5: 37 (1995).
3. А. П. Чейлях, *Металлофиз. новейшие технол.*, 22, № 1: 19 (2000).
4. А. П. Чейлях, Э. Г. Фомина, *Металлы*, № 6: 77 (1999).
5. В. А. Григорян, А. Я. Стомахин, А. Г. Пономаренко, *Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов* (Москва: Металлургия: 1989).

6. Б. С. Бокштейн, *Диффузия в металлах* (Москва: Металлургия: 1978).
7. *Физическое металловедение* (Ред. Р. Кан) (Москва: Мир: 1968).
8. Э. Гудремон, *Специальные стали* (Москва: Металлургия: 1966), т. 1.
9. М. И. Гольдштейн, С. В. Грачев, Ю. Г. Векслер, *Специальные стали* (Москва: Металлургия: 1985).
10. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).
11. П. Л. Грузин, *Проблемы металловедения и физики металлов*, № 4: 475 (1955).
12. В. В. Попов, *Физика металлов и металловедение*, 9, № 4: 94 (1995).
13. М. А. Кришталл, *Диффузионные процессы в железных сплавах* (Москва: Металлургиздат: 1963).
14. П. Л. Грузин, Ю. Ф. Бабилова, Е. В. Борисова, С. В. Земской, Н. П. Перегудов, Ю. А. Поликарпов, А. Н. Тиркина, Г. Б. Федоров, М. А. Шумилов, *Проблемы металловедения и физики металлов*, № 5: 327 (1958).
15. Д. М. Карпинос, Л. И. Тучинский, Л. Р. Вишняков, *Новые композиционные материалы* (Киев: Вища школа: 1977).

REFERENCES

1. A. P. Chejlyah, *Metally*, No. 2: 75 (1995) (in Russian).
2. A. P. Chejlyah, *Metally*, No. 5: 37 (1995) (in Russian).
3. A. P. Chejlyah, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **22**, No. 1: 19 (2000) (in Ukrainian).
4. A. P. Chejlyah and E. G. Fomina, *Metally*, No. 6: 77 (1999) (in Russian).
5. V. A. Grigoryan, A. Ya. Stomakhin, and A. G. Ponomarenko, *Fiziko-Khimicheskie Raschety Elektrostaleplavilnykh Protsessov* (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
6. B. S. Bokshteyn, *Diffuziya v Metallakh* (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
7. *Fizicheskoe Metallovedenie* (Ed. R. Kan) (Moscow: Mir: 1968) (in Russian).
8. E. Gudremon, *Spetsial'nye Stali* (Moscow: Metallurgiya: 1966) (in Russian).
9. M. I. Goldshteyn, S. V. Grachev, and Yu. G. Veksler, *Spetsialnye Stali* (Moscow: Metallurgiya: 1985) (in Russian).
10. S. S. Gorelik, L. N. Rastorguev, and Yu. A. Skakov, *Rentgenograficheskiy i Elektronnoopticheskiy Analiz* (Moscow: Metallurgiya: 1970) (in Russian).
11. P. L. Gruzin, *Problemy Metallovedeniya i Fiziki Metallov*, No. 4: 475 (1955) (in Russian).
12. V. V. Popov, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **79**, No. 4: 94 (1995) (in Russian).
13. M. A. Krishtall, *Diffuzionnye Protsessy v Zheleznykh Splavakh* (Moscow: Metallurgizdat: 1963) (in Russian).
14. P. L. Gruzin, Yu. A. Babikova, Ye. V. Borisova, S. V. Zemskoy, N. P. Peregudov, Yu. F. Polikarpov, A. N. Tirkina, G. B. Fedorov, and M. A. Shumilov, *Problemy Metallovedeniya i Fiziki Metallov*, No. 5: 327 (1958) (in Russian).
15. D. M. Karpinos, L. I. Tuchinskiy, and L. R. Vishnyakov, *Novye Kompozitsionnye Materialy* (Kiev: Vyshcha Shkola: 1977) (in Russian).