

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

ЖУРНАЛ  
ФИЗИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ

Том LVI

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

12

---

МОСКВА · 1982

УДК 541/545

МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
ЖЕЛЕЗО — УГЛЕРОД КАК ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО  
СТРОЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ И ИХ СОСТАВА  
II. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИПА  $\alpha$ -Fe — УГЛЕРОД  
(ОБЛАСТЬ МАРТЕНСИТА)

*Магницкий О. Н., Гряхин Е. Н., Кутюлин С. А.,  
Капран А. С., Комаров Б. Л.,  
Фролов Ю. А.*

Методом модельно-статистического прогноза найдены правила, позволяющие интерпретировать физико-механические свойства твердых растворов железо — углерод (область мартенсита) в виде функциональных зависимостей от «информационных» составляющих легирующих компонентов и их электронного строения. Показано, что область стареющего мартенсита не содержит легирующий компонент графит, а электронная составляющая легирующих компонентов определяется преимущественно при моделировании физико-механических свойств стареющего мартенсита линейным и квадратичным изменением энергии  $s$ -валентных электронов от величины квазипульса. Обнаружено, что отношение относительного удлинения к относительному сужению для мартенситных сталей представляет собой инвариант, равный 0,25–0,30.

В [1] была показана возможность применения метода модельно-статистического прогноза для описания физико-механических свойств аустенитных сталей как функции легирующего состава «информационных» компонентов и их электронного строения. Цель данной работы — получение аналогичных зависимостей для мартенситных сталей, в том числе и для стареющих мартенситов. Такой подход позволял проследить, во-первых, влияние состава легирующих компонентов и их изменения при переходе к стареющим мартенситам на физико-механические свойства сталей; во-вторых, выяснить, какие из уровней и подуровней электронного строения квазиатомов легирующего компонента в конденсированном состоянии оказывают влияние на моделирование физико-механических свойств мартенсита и стареющего мартенсита по сравнению с электронными компонентами, влияющими на моделирование физико-механических свойств аустенитных сталей. Для обработки на ЭВМ использовались как литературные данные, так и результаты собственных экспериментальных исследований физико-механических свойств сталей с заданным составом легирующих компонентов. Общее число объектов для мартенситных и стареющих мартенситных сталей равнялось 100.

Используя модельные представления об электронном строении атомов элементов в конденсированном состоянии [2, 3], представляя строение валентных электронов по уровням и подуровням значениями коэффициентов Чебышева, полиномы которого удовлетворительно описывают изменение энергии валентных электронов квазиатомов легирующего компонента в конденсированной системе как функцию квазипульса, по методике [4, 5] на ЭВМ АСВТ-3000М мы нашли правила, устанавливающие зависимость между физико-механическими свойствами, составом легирующих компонентов и их электронным строением. Ниже приведены регрессионные уравнения для расчета физико-химических свойств (пределы прочности  $\sigma_b$ , МПа, и текучести  $\sigma_s$ , МПа, относительные удлинение  $\delta$ , %, и сужение  $\psi$ , %, ударная вязкость  $d_H$ , кДж/м<sup>2</sup>, и твердость по Роквеллу

HRC, отн. ед.) как функции состава  $\Gamma_i$  легирующих компонентов для твердых растворов  $\alpha$ -Fe — углерод в области мартенсита:

$$\begin{aligned}\sigma_b &= 1919,9\Gamma_1 + 36,3\Gamma_2 + 20,4\Gamma_6 + 239,9\Gamma_8 - 379,7\Gamma_9 + 929,1, \\ \sigma_x &= 1540,3\Gamma_1 - 54,1\Gamma_7 + 264,2\Gamma_8 - 463,8\Gamma_9 + 853,7, \\ \delta &= -27,76\Gamma_1 + 142,22\Gamma_4 + 0,38\Gamma_6 - 0,29\Gamma_7 + 12,85, \\ \psi &= -116,8\Gamma_1 - 1,29\Gamma_3 + 512,82\Gamma_4 + 2,30\Gamma_6 - 22,45\Gamma_9 + 50,85, \\ 10^{-2}d_H &= -16,37\Gamma_1 - 77\Gamma_2 + 76\Gamma_6 + 26\Gamma_7 + 803, \\ \text{HRC} &= 6,77\Gamma_2 + 621,22\Gamma_4 + 55,4\Gamma_5 + 0,87\Gamma_8 - 1,00\Gamma_7 + 7,48\end{aligned}$$

и для стареющих мартенситов:

$$\begin{aligned}\sigma_b &= 27,4\Gamma_3 + 7486,9\Gamma_4 - 7148,5\Gamma_5 + 33,0\Gamma_6 + 39,1\Gamma_7 + 193,4\Gamma_{10} + 781,8, \\ \sigma_x &= 31,2\Gamma_3 + 23,1\Gamma_6 + 37,4\Gamma_7 + 192,9\Gamma_{10} + 578,9, \\ \delta &= -5,82\Gamma_2 - 0,36\Gamma_3 - 132,27\Gamma_4 + 165,18\Gamma_5 - 4,195\Gamma_{10} + 14,22, \\ \psi &= -40,88\Gamma_2 - 2,76\Gamma_3 + 621,98\Gamma_5 - 0,76\Gamma_6 - 12,10\Gamma_{10} + 54,7, \\ 10^{-2}d_H &= -795\Gamma_2 + 12477\Gamma_5 - 62\Gamma_9 - 372\Gamma_{10} + 829, \\ \text{HRC} &= 1,11\Gamma_3 + 1,10\Gamma_7 + 2,86\Gamma_9 + 29,51\Gamma_{10} - 5,8.\end{aligned}$$

Регрессионные уравнения для расчета физико-механических свойств мартенситов как функции электронного строения (коэффициенты Чебышева  $X_i$ ) и состава легирующего компонента  $\Gamma_i$  следующие:

$$\begin{aligned}\sigma_b &= 1127,9 - 842,1X_4 - 25414X_5 - 508,2X_{10}, \\ \sigma_x &= 1228,4 + 175X_4, \\ \delta &= 14,64 + 82,71\Gamma_c X_{1c} - 205,47\Gamma_p X_{1p}, \\ \psi &= 55,88 - 17,161\Gamma_c X_{6c} - 685,07\Gamma_p X_{1p}, \\ 10^{-2}d_H &= 542 - 3362X_{12}, \\ \text{HRC} &= 35,78 + 8,73X_2 - 56,25X_3 + 5,43X_7 - 18,6X_8,\end{aligned}$$

а для стареющих мартенситов:

$$\begin{aligned}\sigma_b &= 679,1 + 240,0X_2 - 2540X_3 + 89,1X_4 + 32,8X_7, \\ \sigma_x &= 371,8 - 3099,2X_3, \\ \delta &= 16,46 + 19,80X_3^*, \\ \psi &= 46,22 + 1141,11X_6,\end{aligned}$$

( $\delta$  и  $\psi$  в данном случае прогнозируются только как произведение легирующего компонента углерода и фосфора на соответствующие значения коэффициентов Чебышева  $X_1$  и  $X_6$ , а коэффициент  $X_3^*$  есть произведение соответствующих коэффициентов Чебышева  $X_2$  на сумму всех легирующих компонентов состава  $\Gamma_i$ ),

$$\begin{aligned}10^{-2}d_H &= 1026 + 10821X_3 - 3361X_4, \\ \text{HRC} &= -15,29 - 179,96X_3.\end{aligned}$$

Коэффициенты Чебышева  $X_i$  представляют собой сумму произведений соответствующих значений коэффициентов Чебышева и «информационных» значений легирующего компонента  $\Gamma_i$ .

Оказывается, что не все легирующие компоненты, а только некоторые определяют формирование физико-механических свойств сталей, причем для стареющих мартенситов графитообразующий компонент вообще не принимает участия в формировании физико-механических свойств сталей. Более того, старение мартенситов определяется преимущественно линей-

Состав легирующих добавок  $G_i$ , масс.%, для различных марок мартенситных сталей

Сталь	C (i=1)	Si (2)	Mn (3)	P (4)	S (5)	Cr (6)	Ni (7)	Mo (8)	V (9)	Ti (10)
14X5Г5С2МЛ	0,14	2,34	4,90	0,02	0,02	5,10	—	0,20	—	—
14X2ГС2МЛ	0,14	1,74	1,07	0,02	0,02	2,25	—	0,34	—	—
15X5ГС2МЛ	0,15	1,98	1,09	0,02	0,02	5,00	—	0,25	—	—
12X4Г4С2МЦЛ	0,12	1,99	4,40	0,01	0,02	4,08	—	0,30	—	—
14X5Г5С2МТЛ	0,14	1,80	5,10	0,01	0,03	4,88	—	0,25	—	0,02

## Стареющий мартенсит

01Н10М2Т1Ю1Л	0,01	0,13	0,01	0,01	0,01	—	9,80	1,8	—	0,84
01Н4Г9М3ТЮ1Л	0,01	0,54	9,10	0,01	0,01	—	4,0	2,85	—	0,63
01Н8М3ДТЛ	0,01	—	0,05	0,00	0,01	—	8,1	2,95	—	0,35
03Н12Х3М2ДЮ1Л	0,03	0,08	Следы	0,01	0,01	3,25	12,7	0,52	—	2,10

Таблица 2

Значения «информационных» коэффициентов Чебышева  $X_i$  для легирующих компонентов мартенситных сталей

i	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti
2	0,065	0,055	0,058	0,114	0,07	0,047	0,105	0,040	0,025	0,018
3	-0,016	-0,013	-0,014	-0,026	-0,02	-0,011	-0,024	-0,009	-0,005	-0,004
4	0,140	0,000	-0,044	-0,323	-0,08	0,036	-0,346	-0,009	0,103	0,128
5	-0,029	-0,002	0,009	0,055	0,01	0	0,065	0,003	-0,014	-0,019
6	0,007	0,000	-0,003	-0,011	0	0	0,016	-0,002	0	0,002
7	0,253	0,085	-0,031	-0,234	-0,01	0,031	-0,423	-0,021	0,109	0,165
8	-0,047	-0,015	0,007	0,041	0	0	0,075	0,007	-0,014	-0,025
10	0	0	-0,081	0	0	0,048	-0,456	-0,116	0,028	0,090
12	0	0	-0,003	0	0	-0,003	-0,018	-0,005	0	0

Таблица 3

Сопоставление экспериментальных значений физико-механических характеристик мартенситных сталей с результатами теоретических расчетов

Марка стали	$\sigma_b$ , 10 МПа		$\sigma_T$ , 10 МПа		$10^{-3}d_{H, \text{кДж/м}^2}$		$\delta$ , %		$\psi$ , %		$\delta/\psi$
	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	
14X5Г5С2МЛ	152	143	120	123	8,6	6,5	15	12	47	40	0,32
14X2ГС2МЛ	134	134	110	120	5,9	5,7	10	7	49	42	0,20
15X5ГС2МЛ	141	141	116	123	11	8	12	10	51	47	0,24
12X4Г4С2МЦЛ	150	142	122	123	8,2	7	12	10	47	47	0,26
14X5Г5С2МТЛ	150	142	118	123	7,5	6,1	12	10	47	47	0,26

## Стареющий мартенсит

01Н12Х5МТ1Ю1Л	152	143	150	141	3,0	4,0	8	9	45	43	0,17
01Н12МТЛ	101	122	100	126	—	6,1	14	10	66	48	0,21
01Н12МТ1Ю1Л	129	124	122	126	4,2	4,7	13	10	50	48	0,27
01Н12МТ1Ю1Л	137	127	139	127	2,0	3,0	6	8	21	30	0,29

ным и квадратичным изменением энергии s-полосы электронов легирующих компонентов, в то время как в мартенситах и аустенитах моделирование свойств определяется преимущественно изменением заполненности d-полосы электронов, а для аустенитов оно характеризуется еще и величиной энергии Ферми легирующего компонента [1].

В табл. 1, 2 представлены составы мартенситных сталей и значения «информационных» коэффициентов Чебышева для легирующих компонен-

тов, в табл. 3 — результаты расчетов физико-механических характеристик мартенситных и стареющих мартенситных сталей. Сходимость даже в пределах 20—30% для расчетов механических свойств сталей следует признать весьма удовлетворительной, так как в рамках используемой модели не принималось во внимание протекание химических реакций на межфазных границах между легирующей примесью и собственно твердым раствором железо — углерод, что на данном этапе представлялось естественным, поскольку по данным рентгенофазового анализа таких сталей не удалось обнаружить иных фаз, кроме твердого раствора  $\alpha$ -Fe. Естественно, что технологическая обработка таких материалов также вносит определенные изменения в структуру сталей, а следовательно, и в изменение положения электронных уровней квазиатомов легирующего компонента. Однако учет влияния таких особенностей будет дан в последующих работах.

Примечательным является тот факт, что как для стареющего мартенсита, так и просто для мартенсита отношение относительных удлинений и сужения есть величина постоянная (0,25—0,30), не зависящая от типа мартенсита. Тем не менее значение такого инварианта для мартенсита существенно отличается от найденного ранее аналогичного инварианта для аустенита, значение которого составляет 1,2—1,6. По-видимому, объяснение возникновения подобного типа инвариантов следует искать в характере изменения кажущегося значения энергии активации пределов прочности и текучести так же, как и при описании кинетики химических реакций, протекающих в конденсированной химической среде с малыми значениями предэкспоненциальных членов [6].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Магницкий О. Н., Куголин С. А., Пряжин Е. Н. и др. Ж. физ. химии, 1982, т. 56, № 1, с. 136.
2. Вашуков И. А., Куголин С. А. Изв. вузов. Черная металлургия, 1979, т. 1, с. 104.
3. Дугачк Я. И., Куголин С. А., Вашуков И. А. Металлофизика, 1979, вып. 75, с. 114.
4. Куголин С. А., Котюков В. И., Комарова С. Н. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, № 1, с. 35.
5. Куголин С. А., Котюков В. И. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1979, т. 15, № 1, с. 96.
6. Куголин С. А., Храмова Г. К. Уравнения кинетики реакций в твердых телах. М.: Электроника, 1969, с. 102.