

УДК 669.018.8

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЯХ НА ОСНОВЕ 13% Cr<sup>1</sup>

©2024 г. М.В. Костина<sup>1\*</sup>, Л.Г. Ригина<sup>2\*,1\*</sup>, А.Э. Кудряшов<sup>1\*</sup>, В.С. Костина<sup>1\*</sup>,  
Р.С. Федорцов<sup>1\*</sup>, Г.С. Севальнев<sup>3\*</sup>, Б.Б. Бубненко<sup>2\*</sup>, И.В. Спицина<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup>ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН  
(ИМЕТ РАН), Москва  
E-mail: mvk@imet.ac.ru

<sup>2\*</sup>Государственный научный центр РФ АО «Научно-производственное объединение  
«Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения»  
(ГНИЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ»), Москва  
E-mail: LGRigina@cniitmash.com

<sup>3\*</sup>ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»  
(НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ)

Поступила в редакцию 16 октября 2023 г.

После доработки 22 ноября 2023 г. принята к публикации 18 декабря 2023 г.

По данным для шести модельных плавок изучены структура и фазовый состав стали на основе 13% Cr-1,5% Mn с двумя уровнями содержания азота (~0,10—~0,14%) и углерода (~0,02—~0,20% C), а также добавками молибдена, ванадия и ниобия в состоянии после горячей пластической деформации ковкой и прокаткой с последующей закалкой от разных температур. Методами металлографии, измерений твердости и микротвердости, дифференциального термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновского фазового анализа проведены исследования структуры и фазового состава, оценка температур фазовых превращений в металле полученных образцов горячекатаной стали. Экспериментальные данные по фазовому составу и температурам мартенситного превращения сопоставлены с расчетными, полученными с использованием полуколичественной фазовой диаграммы Потока-Сагалевиц, модифицированной фазовой диаграммы Шеффлера—Делонга и эмпирической формулы расчета температуры  $M_n$  начала образования мартенсита Финклера—Ширры. Показано, что после деформации и закалки из аустенитной области сталь с ~0,10% N и ~0,02% C имеет мартенситно-ферритную структуру с содержанием феррита 30—50%, а стали с суммарным содержанием азота и углерода ~0,3% имеют мартенситную структуру с разной плотностью частиц избыточных фаз и размером зерна, зависящим от содержания элементов карбидо- и нитридообразователей. Для изученных сталей выявлены: температуры  $A_{c1}$  и  $A_{c3}$ ; температуры, отвечающие стадиям распада мартенсита, и температуры окончания растворения частиц избыточных фаз при нагреве. Установлена корреляция  $M_n = f(Ni_{экр}/Cr_{экр})$ . Подтверждено соответствие фазового состава сталей расчетному по наличию феррита и мартенсита. Наличие небольшого количества остаточного аустенита, который должен быть в структуре четырех составов стали согласно диаграмме Потока—Сагалевиц и одного состава стали согласно диаграмме Шеффлера—Делонга, использованными методами исследования не выявлено.

*Ключевые слова:* нержавеющая сталь; мартенсит; феррит; азот; углерод; фазовые превращения; дифференциальный термический анализ; дифференциальная сканирующая калориметрия.

Нержавеющие стали<sup>2</sup> с 13% Cr, относящиеся в зависимости от содержания в них углерода и их термической обработки к фер-

ритному, ферритно-мартенситному или мартенситному классу, широко используются во многих отраслях промышленности как конструкционный материал с хорошим сочетанием прочности, твердости, коррозионной стойкости и жаростойкости. После низкого либо высокого отпуска закаленной на мартенсит стали с 13% Cr ее коррозионная стой-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №22-23-01036.

<sup>2</sup>Здесь и далее в статье содержание элементов в стали в мас.%.

кость составляет соответственно ~0,75 либо ~0,25 таковой у стали 12X18H10T, что обусловлено разницей не только в содержании хрома, но и в количестве выделяющихся при отпуске карбидных частиц Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> [1]. Варианты термических обработок таких сталей — компромисс между стремлением обеспечить твердость [2—5], прочность и пластичность [5—8] и коррозионную стойкость [9—11].

Частичная замена углерода азотом (эффективно повышает стабильность аустенита и прочность твердого раствора, образует нитриды CrN и Cr<sub>2</sub>N) должна внести положительные изменения в баланс фазового состава, механических и коррозионных свойств сталей с 12—14% Cr. Так, увеличение в стали SUS420J1 (0,2C-(13—14)Cr-0,015N) содержания азота до 0,05% позволило повысить коррозионную стойкость металла [12]. Исследования сталей 13Cr-5Ni-(1—2) Mo-0,02C с азотом и ниобием показали, что добавление ниобия приводит к образованию наноразмерных выделений (от 5 до 15 нм), которые способствуют значительному увеличению прочности. При добавлении ниобия возрастает стойкость к питтинговой коррозии. Это объясняется подавлением выделений, богатых хромом, которые могут вызвать локальное обеднение матрицы хромом и инициирование точечной коррозии [13].

Ранее нами были выполнены расчеты величин [N] и [N]<sub>к.у</sub> — соответственно предельной растворимости азота в расплаве и композиционно устойчивого содержания азота в твердом металле для 60 модельных композиций на основе системы Fe-13% Cr. Характеристика их состава: содержание кремния 0,3%; пять уровней содержания углерода (0,03%; 0,15%; 0,20%; 0,25%; 0,30%); варь-

рование содержаний: Mn — 0 и 1,5%; V — 0 и 0,2%; Nb — 0 и 0,07%; Mo — 0 и 0,5% [14]. При расчетах [N] использовали формулу для многокомпонентного расплава, учитывающую влияние температуры, давления и отклонение от закона Сивертса и показавшую ранее наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных результатов [15]. Значения [N]<sub>к.у</sub> составили от 0,113 до 0,138% N в зависимости от заложенного в расчетную модель влияния содержания легирующих элементов и при использовании коэффициента композиционной устойчивости K<sub>к.у</sub> = 0,72, принимая, что:

$$[N]_{к.у} = [N]K_{к.у} \quad (1)$$

Также в рамках работы [14] были сделаны с применением эмпирической формулы Финклера—Ширры [16] расчетные оценки температуры начала мартенситного превращения M<sub>н</sub> для составов конкретных лабораторных модельных сталей Fe-13% Cr-C, N с небольшими добавками легирующих элементов (Mn, Mo, V, Nb).

Данная работа проведена с целью изучить структуру, фазовый состав указанных лабораторных модельных сталей Fe-13% Cr-C, N, оценить температуры фазовых превращений в них и сопоставить эти данные с расчетными, полученными нами в работе [14].

**Материал и методы исследования. Металл плавки.** Выплавку сталей проводили в открытой индукционной печи. В расплав на основе армко-железа вводили чистые металлические шихтовые материалы, азотированный феррохром, синтетический чугунок. Получали лабораторные слитки (табл. 1) на одной основе (13% Cr, 1,5% Mn) с двумя уровнями содержания азота (~0,10 и ~0,13%),

Таблица 1

Химический состав стали плавки 1—6

Плавка	Содержание элемента, %											
	C	N	Cr	Mn	Si	Mo	V	Nb	S	P	O	C + N
1	0,025	0,104	13,29	1,71	0,40	0,02	0,26	0,01	0,0060	0,004	0,0106	0,129
2	0,165	0,099	13,39	1,6	0,43	0,03	0,27	0,01	0,0069	0,004	0,0156	0,264
3	0,191	0,114	13,47	1,66	0,44	0,51	0,02	0,01	0,0079	0,006	0,0110	0,305
4	0,219	0,103	13,34	1,71	0,46	0,52	0,26	0,09	0,0055	0,005	0,0055	0,322
5	0,175	0,139	13,53	1,55	0,35	0,03	0,02	0,01	0,0056	0,005	0,0326	0,314
6	0,163	0,132	13,58	1,47	0,33	0,03	0,02	0,09	0,0071	0,003	0,0345	0,295

содержанием углерода от ~0,03 до 0,23% и небольшим содержанием легирующих добавок (Mo, V, Nb).

Остывшие слитки извлекали из формы, после удаления их донной и прибыльной частей подвергали гомогенизирующему отжигу при ~1200 °С (5 ч, охлаждение с печью). Горячую пластическую деформацию ковкой на толщину от 35 до <40 мм проводили при 1175—1000 °С с охлаждением на воздухе. Далее поковки прокатывали с температуры нагрева 1150 °С в несколько проходов с промежуточными подогревами до получения полос шириной 8—9 см и толщиной 14—15 мм. Сталь всех плавок хорошо деформировалась в горячую, металл не имел дефектов, связанных с процессом прокатки. Исследования структуры и фазового состава проводили на вырезанных из прокатанного металла образцах после их закалки от разных температур в масло.

**Методы исследования.** Для изготовления шлифов (после запрессовки металла в бакелит с применением пресса Oral 400) использовали автоматическую шлифовальную машину Saphir 250 (бумага с размером зерна от 100 до 1000 мкм), полировку выполняли на сукне алмазной эмульсией (размер частиц 6, 3 и 1 мкм). Микроструктуру шлифов выявляли химическим травлением (раствор: 3 ч. HCl + 1 ч. HNO<sub>3</sub> + 1 ч. глицерина) и исследовали на световом микроскопе Olympus GX51.

Микротвердость структурных составляющих (феррит, мартенсит) определяли в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1—2007 на твердомере Volpert 402MVD с индентором — четырехгранной алмазной пирамидой при нагрузке 0,5 Н (0,05 кгс) и выдержке под нагрузкой 10 с. Для каждой фазы в образце было сделано не менее 10 измерений.

С использованием закалочного дилатометра L78 RITA выполнен дифференциальный термический анализ (ДТА) для выявления температур критических точек и температур начала и конца мартенситного превращения. Образцы для дилатометрии находились в состоянии после закалки от 1000 °С. В среде аргона проводили их нагрев с использованием корундовых стержней. Режим нагрева: 0,28 °С/с до 1150 °С, выдержка 20 мин после выхода диаграммы нагрева на температурное плато. Затем начиналось непрерывное охлаждение с заданной скоростью до ком-

натной температуры (режим А со скоростью 0,2 °С/с; режим Б со скоростью, имитирующей закалку в масло: до 550 °С—120 °С/с, после 550 °С—50 °С/с). Фазовые переходы в материале образца на этапах нагрева и охлаждения определяли путем фиксации изменений длины образца в ходе фазового превращения при помощи тензодатчика. Параметры работы дилатометра контролировались программным обеспечением.

Для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 404 F1. Нагрев образцов диаметром 5 и толщиной 1 мм осуществляли со скоростью 10 °С/мин в динамической среде аргона. Использовали образцы после горячей пластической деформации и закалки от 1100 °С

Съемку дифрактограмм при проведении рентгеновского фазового анализа<sup>3</sup> осуществляли на образцах размером 10×10×8 мм, предварительно подвергнутых шлифовке и последующей электрополировке. Использовали для съемки в атмосферной среде 2θ-горизонтальный рентгеновский дифрактометр HZG 4, β-фильтрованное кобальтовое излучение. Спектры обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения. Идентификацию кристаллических фаз проводили по базе данных порошковых дифрактограмм ICDD 2004 г. Параметры съемки: радиус гониометра 185 мм, скорость съемки 2°/мин, шаг 0,02°; спектры записывались в режиме непрерывного сканирования с ускоряющим напряжением 35 кВ и силой тока накала 20 мА.

Расчеты фазового состава выплавленных сталей выполняли на основе полуколичественной фазовой диаграммы Потака—Сагалевич<sup>4</sup> [17] и модифицированной фазовой диаграммы Шеффлера—Делонга по методике, описанной в работе [14], с использованием формулы (1). Оценку эквивалентов аустенито- и ферритообразования выполняли согласно выражению:

$$\text{Ni}_{\text{эkv}} = \text{Ni} + 0,1\text{Mn} - 0,01\text{Mn}^2 + 18\text{N} + 30\text{C} + 0,5\text{Cu} + 0,5\text{Co}, \quad (2)$$

<sup>3</sup> Авторы выражают благодарность к.т.н. А.А. Ашмарину за проведение рентгеноструктурного анализа.

<sup>4</sup> Данная диаграмма построена Потаком и Сагалевич для сталей в состоянии после горячей деформации со степенью обжатия 70% и закалки от 1050 °С в воду.

$$Cr_{\text{экв}} = Cr + 1,5Mo + 0,48Si + 2,3V + 1,75Nb + 1,5Ti + 0,75W + 1,75Ta. \quad (3)$$

Для расчетной оценки температуры начала мартенситного превращения  $M_H$  использовали эмпирическую формулу Финклера—Ширры [16]:

$$M_H = 635 - 474\{C + 0,86[N - 0,15(Nb + Zr)] - 0,066(Ta + Hf)\} - (33Mn + 17Cr + 17Ni + 21Mo + 39V + 11W). \quad (4)$$

**Результаты исследований.** Согласно расчетам фазового состава сталей, полученных в результате плавки 1—6, низкоуглеродистая сталь плавки 1 должна содержать мартенсит (М) и ~30% феррита (Ф). Для остальных сталей основной фазой является мартенсит (фиг. 1, а), возможно наличие небольшого количества остаточного аустенита ( $\gamma$ ) (фиг. 1, б).

Проведены исследования микроструктуры стали плавки 1—6 после выдержки 20 мин при 1000 °С и закалки в масло.

После этой термической обработки сталь плавки 1 имеет структуру с ~30% феррита (светлая фаза  $\delta$  на фиг. 2) и ~70% крупнопластинчатого мартенсита (М) $_{\alpha}$ . Используемый режим рентгеновской съемки не позволил выявить расщепление пика линии (110), которое ожидалось в связи с наличием феррита ( $\alpha$ ) и мартенсита (М) $_{\alpha}$  с тетрагональным искажением кристаллической решетки. Поэтому для идентификации фаз в стали плавки 1 использован метод измерения микротвердости. После закалки от 1100 °С, позволившей получить более крупное зерно исходного аустенита, чем после закалки от 1000 °С, проведены измерения микротвердости в зернах светлой фазы и

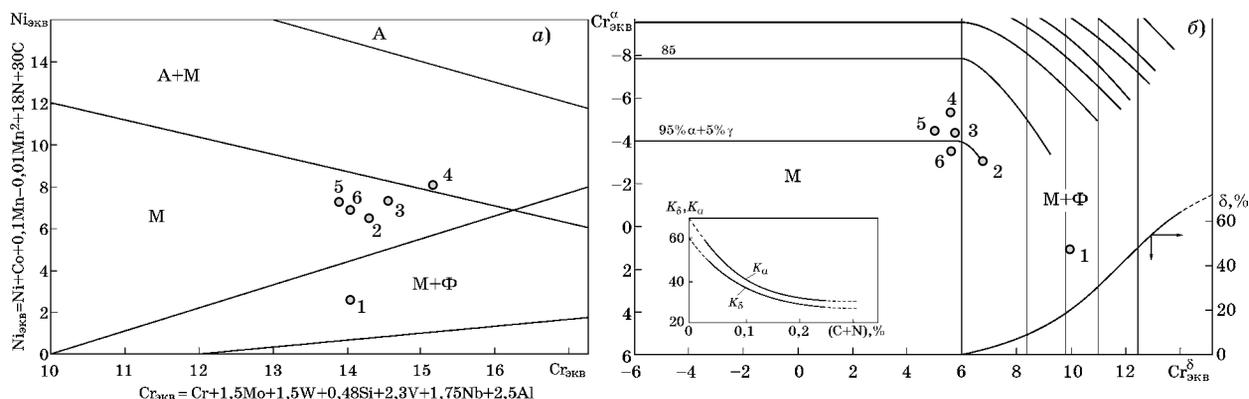
фазы с пластинчатой структурой (фиг. 3), подтвердившие, что в стали присутствует мягкий феррит ( $HV_{0,05}$  174—201) и превосходящий его по твердости в ~2,4 раза мартенсит ( $HV_{0,05}$  423—450). Средняя микротвердость  $HV_{0,05}$  феррита в стали плавки 1 составила  $201,8 \pm 15,9$ , а мартенсита  $436 \pm 11,52$ .

Микроструктура сталей плавки 2—6 представляет собой мартенсит с небольшим количеством остаточного аустенита (см. фиг. 2), что хорошо соотносится с оценкой фазового состава по диаграмме Потака—Сагалевиц (см. фиг. 1, б).

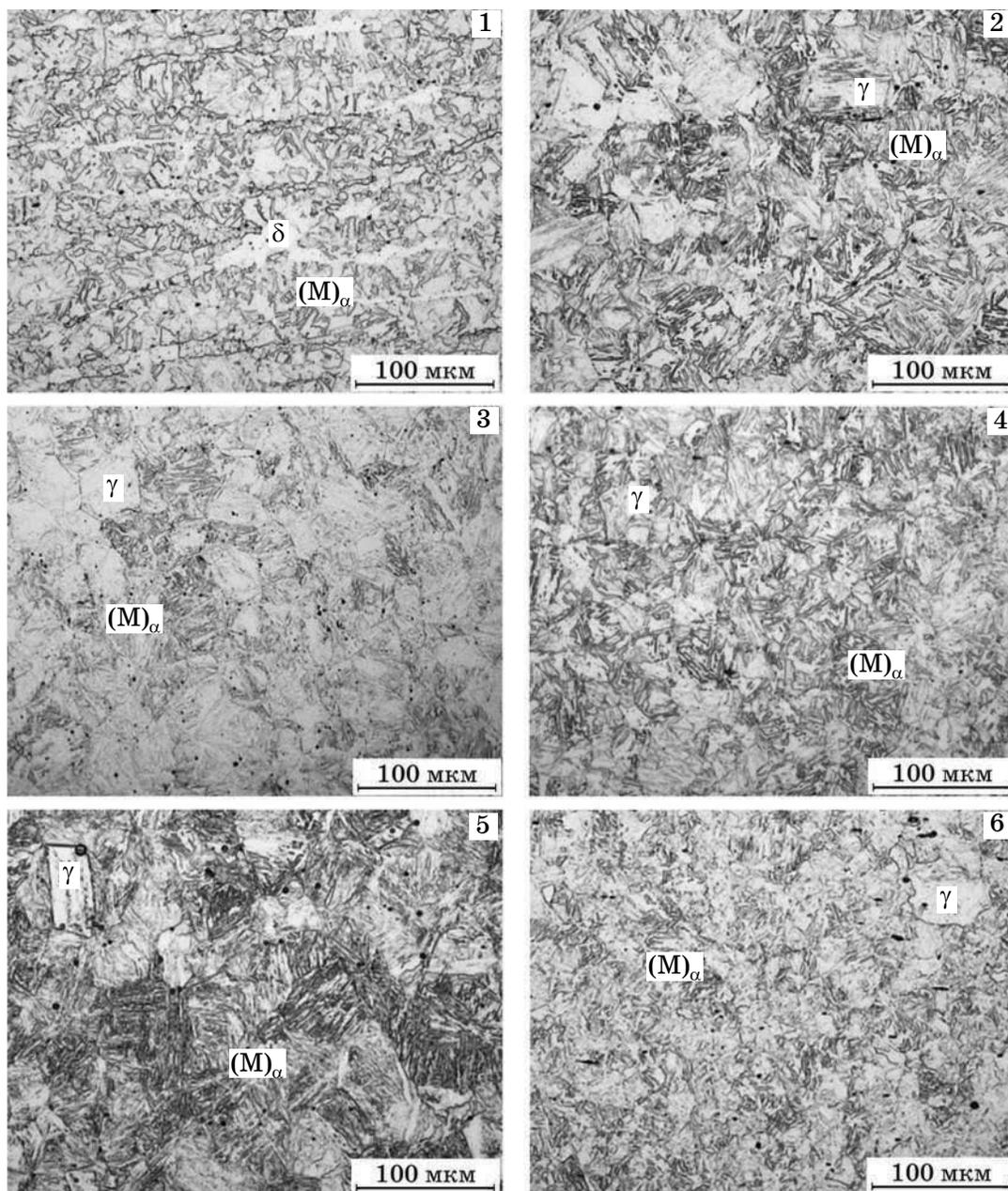
В исследованиях методом ДТА стали плавки 1—6 получены данные о критических точках  $A_{c1}$  и  $A_{c3}$  (начала и конца превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  при нагреве) и значениях  $M_H$  и  $M_K$  при двух разных режимах охлаждения. Результаты этого эксперимента и расчетной оценки температуры  $M_H$  с применением эмпирической формулы Финклера—Ширры [16] приведены в табл. 2. В качестве примера полученных в работе дилатограмм на фиг. 4 приведены дилатограммы для образцов сталей плавки 1, 2 и 4.

Как видно из табл. 2, расчетные температуры  $M_H$  близки к данным о  $M_H$ , полученным только для плавки 2, 4 и 6 при охлаждении по режиму А. При охлаждении по режиму Б температура  $M_H$  у стали плавки 1—5 немного выше, чем при охлаждении по режиму А. Температуры  $A_{c1}$  и  $A_{c3}$  наиболее высокие у стали плавки 1, у сталей с большим суммарным содержанием углерода и азота они ниже.

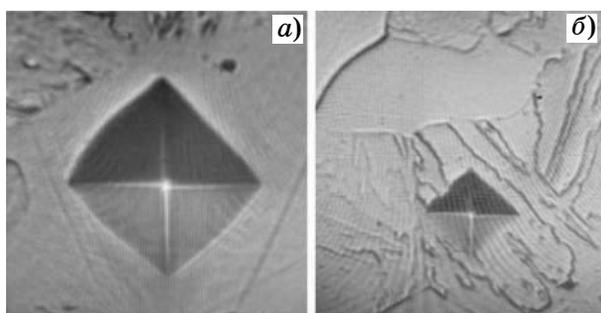
С использованием метода ДСК были изучены процессы, происходящие при нагреве закаленных сталей 1—6 (фиг. 5). Представленные на этих фигурах данные были ин-



Фиг. 1. Положение сталей плавки 1—6 на модифицированной диаграмме Шеффлера—Делонга (а) и диаграмме Потака—Сагалевиц (б) (приведены фрагменты диаграмм)



Фиг. 2. Микроструктура сталей плавки 1—6 после отжига при 1000 °С (20 мин) и закалки в масло



Фиг. 3. Отпечатки индентора ( $\times 1000$ ) в феррите (а) и азотистом мартенсите (б) стали плавки 1, закаленной от 1100 °С в масло

терпретированы нами на основе литературных данных о влиянии термической обработки на структуру и свойства закаленных мартенситных сталей с 12—15% Cr [3—5, 18—23] следующим образом. Были выделены температурные интервалы этих процессов. На фиг. 5, в табл. 3 и далее в тексте температуры начала—окончания этих процессов обозначены цифрами I—VII.

При температурах  $t \geq 350$  °С в мартенсите, пересыщенном углеродом и азотом в результате закалки из аустенитной области, начинается зарождение частиц избыточных фаз (специальных карбидов, карбонитридов,

Температуры (°С) фазовых превращений, выявленные при ДТА сталей плавки 1—6 при их нагреве и охлаждении и расчетная температура  $M_n$ 

Плавка	Нагрев		Охлаждение, режим А		Охлаждение, режим Б		$M_n$ , расчет, °С
	$A_{c1}$ , °С	$A_{c3}$ , °С	$M_n$ , °С	$M_k$ , °С	$M_n$ , °С	$M_k$ , °С	
1	824	850	337	299	336	293	295
2	819	850	227	154	234	151	221
3	801	839	175	148	190	106	202
4	797	823	194	98	206	121	187
5	797	826	189	103	201	123	211
6	792	822	213	129	208	139	216

Примечание: температуры фазовых превращений: при нагреве:

$A_{c1}$  — начало образования аустенита;

$A_{c3}$  — конец растворения феррита;

при охлаждении по режимам А и Б:

$M_n$  — начало мартенситного превращения;

$M_k$  — конец мартенситного превращения.

нитридов) и увеличение их количества (I). При этом сталь сохраняет структуру мартенсита отпуска.

В интервале температур 593—625 °С (для разных плавки, см. фиг. 5 и табл. 3) начинается распад дестабилизированного мартенсита отпуска с образованием структуры из феррита и частиц этих фаз (II).

При температурах 650—659 °С распад завершается и начинается процесс коагуляции (III). Окончание процесса коагуляции частиц избыточных фаз происходит при температурах 735—767 °С (IV).

Дальнейший нагрев стали приводит к растворению этих частиц. В результате при температурах 801—830 °С начинаются процессы образования аустенита и растворения феррита (V), которые заканчиваются при 861—900 °С (VI).

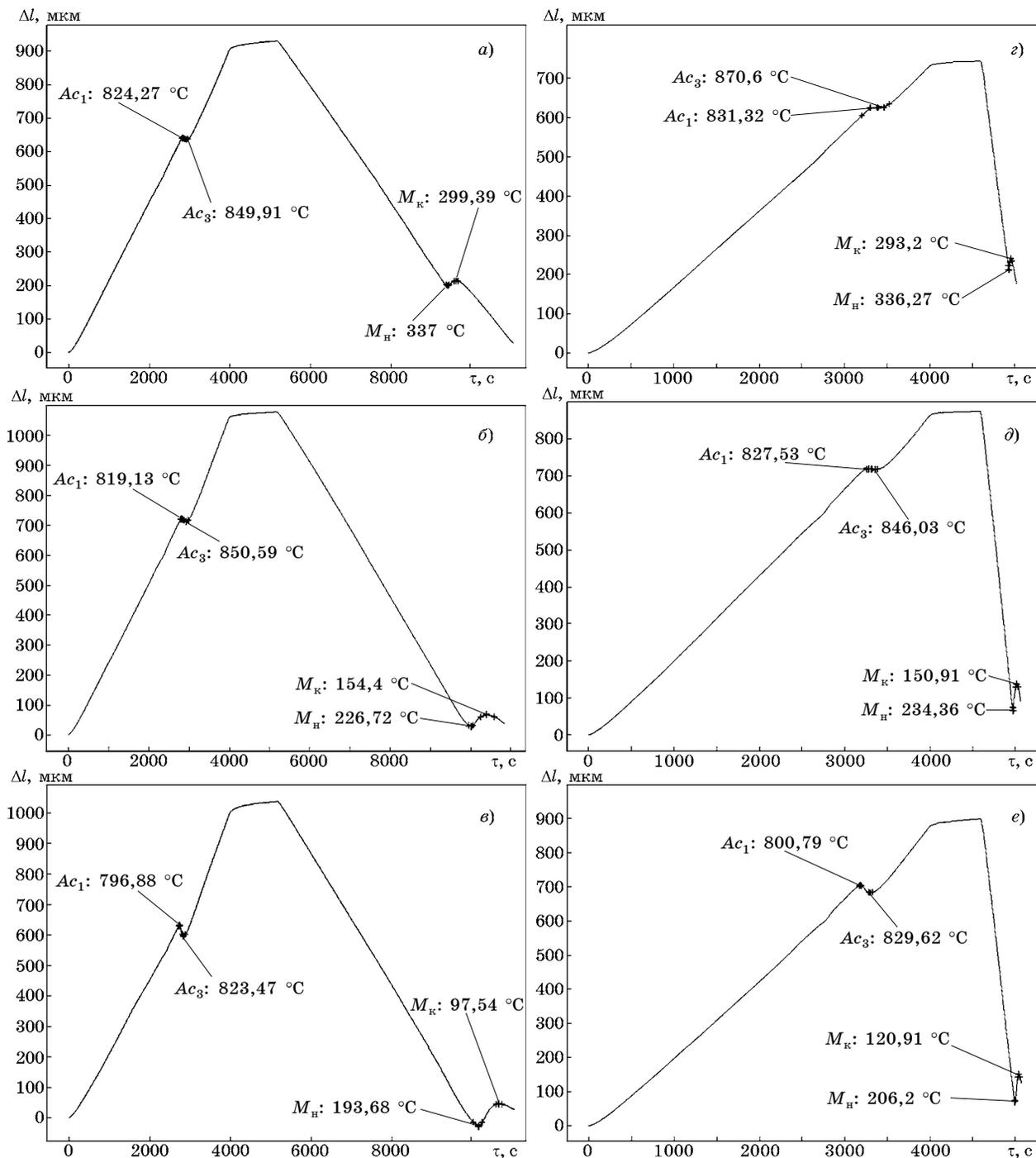
Далее при нагреве аустенита продолжается растворение частиц избыточных фаз, которое заканчивается при следующих температурах: 1070 °С у стали плавки 1 с суммарным содержанием  $C + N = 0,129$  и 1120—1132 °С у стали плавки 2—6 с суммарным содержанием  $C + N = 0,264—0,322$  (VII).

Как видно из сопоставления значений температур  $A_{c1}$  и  $A_{c3}$ , полученных в ходе ДТА и ДСК (см. табл. 2 и 3, соответственно), температуры, полученные методом ДСК, более высокие.

**Обсуждение результатов. Сопоставление фазового состава сталей — расчетного, по диаграммам в соответствии с формулами (2), (3) и фактического, полученного при закалке (1000 °С, 20 мин, масло).** Проведенные исследования (металлографический анализ, РФА, измерения микротвердости и твердости) стали плавки 1—6 подтвердили соответствие фактического фазового состава расчетному в отношении наличия феррита и мартенсита в стали плавки 1 и структуры мартенсита в стали плавки 2—6.

Не было подтверждено наличие небольшого количества аустенита в стали плавки 3—6. (Согласно диаграмме Потака—Сагалевич его количество могло составить 6—9%; согласно модифицированной диаграмме Шеффлера—Делонга появление небольшого количества этой фазы ожидалось только у стали плавки 4, структура стали плавки 3, 5 и 6 должна быть мартенситной.)

Для стали плавки 1 расчетное (по диаграмме Потака—Сагалевич) количество мартенсита и феррита составило: 80% М и 20% Ф. Исходя из одинаковых схем индентирования и физического смысла измерения значений микротвердости и макротвердости по Виккерсу  $HV$ , мы можем сопоставлять результаты этих измерений. Вклады в интегральную макротвердость феррита и мартенсита пропорциональны их содержанию в

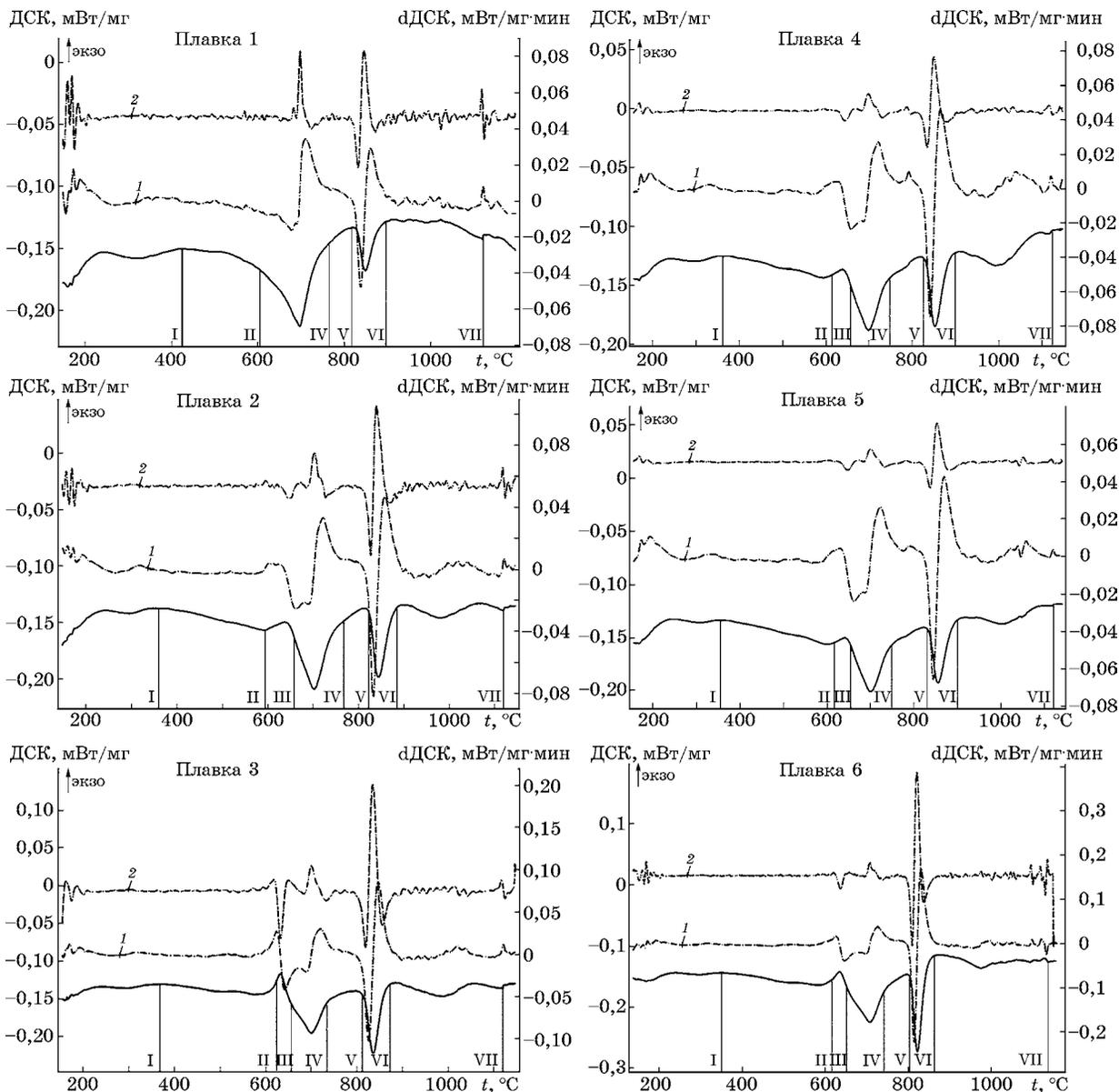


Фиг. 4. Дилатогаммы закаленных от 1000 °С образцов стали плавов 1 (а, з), 2 (б, д) и 4 (в, е), полученные при нагреве со скоростью 0,28 °С/с до 1150 °С (выдержка 20 мин) и последующем охлаждении: а–в — левая колонка — режим А; з–е — правая колонка — режим Б (имитация закалки в масле)

стали, поэтому, используя измеренные значения микротвердости феррита  $HV_{0,05}$  176 и мартенсита  $HV_{0,05}$  423, получили расчетное значение макротвердости  $HV$  377. Фактически получено более низкое значение твердости —  $HV$  326. При этом следует учитывать, что при переходе от измерения микротвердости к макротвердости часто наблюдают некоторое понижение числа твердости, в том

числе связанное с различием в подготовке шлифов под эти два вида измерений.

**Температура начала мартенситного превращения и его температурный интервал.** Закалка на мартенсит (нормализация) является первой стадией термической обработки среднеуглеродистых сталей с 13% Cr. На температуру  $M_n$  влияет содержание в стали элементов-аустенито и -ферритообразова-



Фиг. 5. Результаты ДСК при нагреве закаленных от 1000 °С образцов плавков 1—6: I—VII — температуры начала—окончания процессов, протекающих в структуре изученных сталей; 1 — первая производная от исходной линии; 2 — вторая производная. Отклонения по этим линиям дают более четкие представления о происходящих процессах

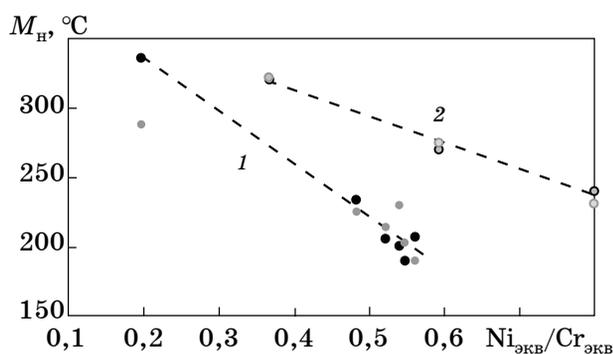
телей. Все изученные стали при одинаковом содержании хрома, марганца и кремния различаются содержанием других легирующих элементов. Для учета их влияния на  $M_H$  использовали разные отношения  $Ni_{эқв}/Cr_{эқв}$  с эквивалентами, рассчитанными по формулам (2) и (3). На фиг. 6 приведены рассчитанные по формуле (4) значения  $M_H$  и фактические в зависимости от указанного значения отношения  $Ni_{эқв}/Cr_{эқв}$  для сталей плавков 1—6 и сталей 20X13 и 30X13. Ближайшим аналогом по содержанию углерода к сталям плавков 2—6 является сталь 20X13, а если оценивать в них суммарное содержа-

ние элементов внедрения (углерода и азота), то аналогом является сталь 30X13.

При охлаждении из аустенитной области от температуры 1150 °С с условной скоростью закалки в масло (режим Б) температура  $M_H$  сталей плавков 1—6 линейно снижается пропорционально величине отношения  $Ni_{эқв}/Cr_{эқв}$ . Это связано с большей стабильностью аустенита с более высоким содержанием углерода и азота. Важно отметить, что, поскольку для составов стали плавков 2—6  $M_H \leq 250$  °С, для них возможна горячая пластическая деформация в широком интервале температур аустенитной области

Результаты ДСК при нагреве закаленных образцов стали плавков 1—6

Плавка	Температуры, °С, начала—окончания процессов						
	начало выделения частиц избыточных фаз в мартенсите	окончание процесса гомогенного выделения в мартенсите частиц избыточных фаз/начало распада мартенсита с образованием ферритно-карбидной смеси	начало коагуляции избыточных фаз	окончание процесса коагуляции избыточных фаз	начало образования аустенита при нагреве ( $A_{c1}$ )	конец растворения феррита при нагреве ( $A_{c3}$ )	полное растворение избыточных фаз в твердом растворе
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	433	605	650	763	815	893	1070
2	360	593	659	767	821	884	1120
3	382	625	657	735	812	873	1120
4	367	613	658	748	825	900	1123
5	355	616	654	749	830	900	1120
6	350	615	650	740	801	861	1132



Фиг. 6. Влияние соотношения  $Ni_{экв}/Cr_{экв}$  на фактическую и расчетную температуру  $M_n$ : 1 — стали плавков 1—6 (● — фактическая; ○ — расчетная); 2 — стали 20X13 и 30X13 с 13% Cr, 0,5 % Mn, 0,4% Si и 0,16, 0,26 и 0,35% C соответственно (○ — фактическая; ○ — расчетная)

без образования горячих трещин из-за образования мартенсита охлаждения. Для стали плавков 1—6 расчетная температура  $M_n$  показала большее соответствие фактической температуре  $M_n$  в области более высоких значений отношения  $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ .

Для сталей 20X13 и 30X13 в разных справочниках [24—26] приводятся различающиеся значения  $M_n$ , в том числе 320 °С для стали 20X13 и 270 и 240 °С для стали 30X13. На фиг. 6 оценки фактической (справочной) температуры  $M_n$  и рассчитанной по формуле (4) как функции отношения  $Ni_{экв}/Cr_{экв}$  были сделаны нами для трех содержаний углерода в этих сталях: 0,16% C в стали 20X13 и 0,26 и 0,35% C в стали 30X13 (пре-

делы его содержания в марочном составе). Результат показал, что эту разницу в справочных значениях  $M_n$  можно объяснить именно тем, что данные по  $M_n$  получены для сталей с разным содержанием углерода в пределах марочного состава: как справочные, так и расчетные значения  $M_n$  для указанных трех вариаций содержания углерода и соответственно значений отношения  $Ni_{экв}/Cr_{экв}$  ложатся на одну прямую 2.

Сравнение данных на фиг. 6 показывает, что легирование азотом изученных нами сталей, содержащих 0,17—0,22% C, заметно повлияло на снижение температуры  $M_n$  до уровня, более низкого, чем у стали 30X13 с 0,35% C. Зависимости температуры  $M_n$  от величины отношения  $Ni_{экв}/Cr_{экв}$  в этих сталях описываются уравнениями:

для сталей плавков 1—6 (эксперимент)

$$M_n = -379,6 (Ni_{экв}/Cr_{экв}) + 411; \quad (5)$$

для сталей 20X13 и 30X13 (справочные данные)

$$M_n = -212,8 (Ni_{экв}/Cr_{экв}) + 400. \quad (6)$$

**Температуры  $A_{c1}$  и  $A_{c3}$ ,  $A_{r3}$  и  $A_{r1}$ .** Обсуждая результаты исследования методами ДТА и ДСК, можно также отметить ряд особенностей поведения сталей плавков 1—6. По справочным данным [24—26] разница температур  $A_{c3}$  и  $A_{c1}$  (соответственно конец растворения феррита при нагреве и начало об-

Температурный интервал  $\Delta t$  превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  при нагреве по данным ДТА, ДСК для сталей плавов 1—6 и по справочным данным для сталей 20X13 и 30X13

Сталь плавов	ДТА, °С			ДСК, °С		
	$A_{c_1}$	$A_{c_3}$	$\Delta t = A_{c_3} - A_{c_1}$	$A_{c_1}$	$A_{c_3}$	$\Delta t = A_{c_3} - A_{c_1}$
1	824	850	26	815	893	78
2	819	850	31	821	884	63
3	801	839	38	812	873	61
4	797	823	26	825	900	75
5	797	826	29	830	900	70
6	792	822	30	801	861	60
Сталь	Данные [17—19]					
	$A_{c_1}$	$A_{c_3}$	$\Delta t = A_{c_3} - A_{c_1}$			
20X13	810	900	90			
	820	950	130			
30X13	710	860	150			
	710	880	170			

разования в феррите аустенита при нагреве) для сталей 20X13 и 30X13 с содержанием углерода 0,16—0,25 и 0,26—0,36% составляет 90—170 °С. Для изученных нами азотсодержащих сталей плавов 1—6 на основе 13% Cr этот температурный интервал заметно уже: по данным в табл. 2 он составляет 26—38 °С. При использовании метода ДСК температуры  $A_{c_1}$  в основном на несколько градусов выше, чем при ДТА, а температуры  $A_{c_3}$  при ДСК выше таковых при ДТА на 30—60 °С (табл. 4). Разница между средними значениями  $\Delta t$ , полученными при использовании ДТА и ДСК, составляет ~38 °С.

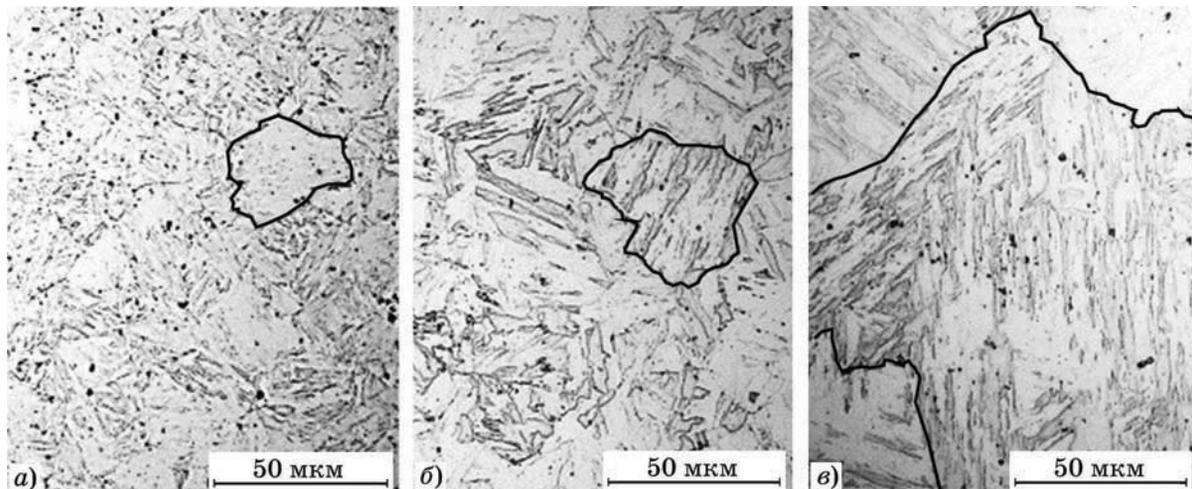
При медленном охлаждении стали 20X13 из аустенитной области происходит распад аустенита с образованием феррита и карбидов, при этом для стали 20X13 критическими точками  $A_{r_3}$  и  $A_{r_1}$  являются температуры 710 и 660 °С соответственно [27]. В нашем исследовании методом ДТА по режиму А (скорость охлаждения 0,2 °С/с) не выявлены (при прохождении соответствующего диапазона температур) точки  $A_{r_3}$  и  $A_{r_1}$  ни для одной из изученных нами сталей, в том числе представленных на фиг. 4, а—в. При продолжении снижения температуры с указанной скоростью происходило мартенситное превращение.

**Выделение и растворение частиц при нагреве.** В данной работе не проводили идентификацию частиц избыточных фаз. В уг-

леродистых сталях с 13% Cr к этим частицам относятся карбиды хрома. Поскольку изученные нами стали, кроме стали плавов 3 и 5, легированы ванадием и/или ниобием, в них, как и в других высокохромистых сталях, возможно выделение карбидов, нитридов и карбонитридов типа  $MeX$ , в которых металлическая часть  $Me = V$  или  $Nb$  [28]. Кроме того, в состав таких частиц может входить и хром.

По данным [29] для стали с 13,3% Cr, 0,31% С, 0,04% V, 0,48% Cu (30X13) выдержка 30 мин при 1020 °С (аустенитизация) не привела к полному растворению карбидов. Это согласуется с полученными в настоящей работе данными. По результатам ДСК в стали плавов 2—6 с сопоставимым суммарным содержанием  $C + N = 0,264—0,322$  температуры полного растворения избыточных фаз в твердом растворе составляют 1120—1130 °С. Это подтверждается и значительным увеличением размера зерна исходного аустенита при повышении температуры нагрева под закалку до 1150 °С образцов стали плавки 4 (фиг. 7), легированной одновременно как ванадием, так и ниобием, в которой должны быть сдерживающие рост зерна частицы избыточных фаз с участием и вандия, и ниобия.

Отпуск при 300°С стали, отвечающей российской марке 30X13, вызывает выделение наноразмерных карбидов  $\epsilon-M_3C$ . При 500—



Фиг. 7. Влияние температуры аустенитизации стали плавки 4 (выдержка 20 мин, закалка в масло) на рост зерна исходного аустенита: а — 1050 °С; б — 1100°С; в — 1150 °С

550 °С в этой стали выделяются наноразмерные карбиды  $M_{23}C_6$ , а при 650—700 °С выявлены субмикро- или микроразмерные карбиды [29], что является свидетельством произошедшей их коагуляции. Соотнеся эти данные с полученными нами при ДСК, можно отметить, что у стали плавки 1—6 температурный интервал коагуляции частиц избыточных фаз более широкий: от 650—659 до 740—767 °С.

**Выводы.** 1. Изучен металл лабораторных плавки (сталь на основе 13% Cr-1,5% Mn с концентраций азота ~0,10 и ~0,14 % и углерода ~0,02 и ~0,20% и добавками Mo, V, Nb) в состоянии после горячей пластической деформации с последующей закалкой от разных температур. После закалки от 1000 °С сталь с ~0,10% N и ~0,02% C имеет мартенситно-ферритную структуру с содержанием мартенсита ~60 об.%, имеющего твердость  $HV_{0,05} \approx 436$  (более чем вдвое выше, чем у феррита). Стали пяти других составов с суммарным содержанием азота и углерода ~0,30% имеют мартенситную структуру с небольшим количеством остаточного аустенита. Подтверждено соответствие фазового состава сталей их расчетному фазовому составу по диаграмме Потака—Сагалевич.

2. При охлаждении из аустенитной области от температуры 1150 °С со скоростью, моделирующей закалку в масло (при ДТА), температура  $M_H$  изученных сталей линейно снижается с увеличением отношения  $Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}$  ( $M_H = -379,6 (Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}) + 411$ ), что обусловлено большей стабильностью аустенита с более высокой концентрацией углерода и азота. Подтверждено хорошее со-

гласование экспериментальных значений  $M_H$  с расчетными по формуле Финклера—Ширры. При охлаждении из аустенитной области со значительно меньшей скоростью (0,2 °С/с) распада аустенита с образованием феррита и карбидов также не происходит.

3. У пяти изученных азотсодержащих сталей мартенситного класса значение  $M_H$  находится в пределах 234—190 °С.

4. Температурные интервалы  $\Delta t = Ac_3 - Ac_1$  для изученных сталей, выявленные методами ДСК и ДТА, различаются, но оба более узкие, чем для сталей 20X13 и 30X13 с 0,2 и 0,3% C соответственно.

5. Температурный интервал коагуляции частиц избыточных фаз у изученных сталей более широкий, чем у стали с 0,2% C и 13% Cr (650—700 °С), и составляет от 650—659 до 740—767 °С. Температуры полного растворения избыточных фаз в аустените составляют: 1120—1130 °С у изученных мартенситных сталей, имеющих  $C + N = 0,264—0,322\%$ , и 1070 °С у мартенситно-ферритной стали с суммарным содержанием  $C + N = 0,129\%$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костина, М.В. Обзор исследований коррозионно-стойких сталей на основе Fe-13% Cr : термическая обработка, коррозионная- и износостойкость / М.В. Костина, Л.Г. Ригина, В.С. Костина, А.Э. Кудряшов, Р.С. Федорцов // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2023. Т.66. №1. С.8—26. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-8-26>. — (Kostina M.V., Rigina L.G., Kostina V.S., Kudryashov A.E., Fedortsov R.S. Corrosion-resistant steels based on Fe-13 % Cr : Heat treatment, corrosion- and wear resistance. Review. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023;66(1):8-26. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-8-26>.)

2. *Ивашко, В.В.* Исследование влияния режимов нагрева на структуру и свойства нержавеющей стали 20X13 / В.В. Ивашко // Вестн. БарГУ (Минск). Сер. Технические науки. 2015. №3. С.45—48.
3. *Scheuer, C.J.* Effects of heat treatment conditions on microstructure and mechanical properties of AISI 420 steel / C.J. Scheuer, R.A. Fraga, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto // 21 CBECIMAT — Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 09 a 13 de Novembro de 2014 (Cuiabá, MT, Brasil). 2014. P.5857—5867.
4. *Garcia de Andrés C.* Control of  $M_{23}C_6$  carbides in 0,45C-13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters / Garcia de Andrés C., G. Caruana, L.F. Alvarez // Mater. Sci. Eng. A. 1998. V.241. P.211—215. DOI : 10.1016/S0921-5093(97)00491-7.
5. [https://www.rodacciai.com/UPLOAD/datasheets/420B\\_X30Cr13-Nr.1.4028-ENG.pdf](https://www.rodacciai.com/UPLOAD/datasheets/420B_X30Cr13-Nr.1.4028-ENG.pdf).
6. *Hassan Abdul Kareem F.* Investigation of the effect of austenitizing temperature and multiple tempering on the mechanical properties of AISI 410 martensitic stainless steel / Abdul Kareem F. Hassan, Qahtan Adnan Jawad // Iraqi J. Mech. Mater. Eng., Special Volume Babylon First Intern. Eng. Conf. 2016. Is.C. P.411—435.
7. *Kulkarni, S.* Improvement in mechanical properties of 13Cr martensitic stainless steels using modified heat treatments / S. Kulkarni, P. Srinivas, P.K. Biswal, G. Balachandran, V. Balasubramanian // Proc. 28th ASM Heat Treating Soc. Conf. — Detroit. 2015. P.335—341.
8. *Mohamed Hareer S.* Mechanical properties of martensitic stainless steel (AISI420) subjected to conventional and cryogenic treatments / Mohamed Hareer S., Ataiwib Ali H., Dawood Jamal J. // Eng. Techn. J. 2020. V.38. Pt.A. №08. P.1096—1105. DOI : 10.30684/etj.v38i8A.517.
9. *Bonagani, S.K.* Influence of tempering treatment on microstructure and pitting corrosion of 13 wt.% Cr martensitic stainless steel / S.K. Bonagani, V. Bathula, V. Kain // Corros. Sci. 2018. V.131. P.340—354. DOI : 10.1016/j.corsci.2017.12.012.
10. *Lu Si-Yuan.* The effect of tempering temperature on the microstructure and electrochemical properties of a 13 wt.% Cr-type martensitic stainless steel / Lu Si-Yuan, Yao Ke-Fu, Chen Yun-Bo, Wang Miao-Hui, Liu Xue, Ge Xueyuan // Electrochimica Acta. 2015. V.165. P.45—55. DOI : 10.1016/j.electacta.2015.02.038.
11. *Zhou, Y.* Accessing the full spectrum of corrosion behaviour of tempered type 420 stainless steel / Zhou Y., D.L. Engelberg // Mater. Corros. 2021. P.1—12. DOI : 10.1002/maco.202112442.
12. *Teraoka, S.-I.* Development of NSSC® 420J1M — a highly corrosion-resistant martensitic stainless steel for cutlery / S.-I. Teraoka, M. Fukuda, M. Kobayash // Nippon Steel Technical Report. September. №99. 2010. <https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nsc/pdf/n9907.pdf>.
13. *Ma, X.* Studies on Nb microalloying of 13Cr super martensitic stainless steel / Ma X., Wang L., S.V. Subramanian [et al.] // Met. Mater. Trans. A. 2012. V.43. P.4475—4486. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1268-4>.
14. *Костина, М.В.* Расчетная оценка растворимости азота и фазового состава в стали на основе Fe-13% Cr при ее дополнительном легировании (Mn, Mo, V, Nb) / М.В. Костина, Л.Г. Ригина, В.С. Костина, А.Э. Кудряшов, Р.С. Федорцов // Металлы. 2023. №2. С.64—77. — (M.V. Kostina, L.G. Rigina, V.S. Kostina, A.E. Kudryashov, R.S. Fedortsov, «Estimated nitrogen solubility and phase composition in Fe-13% Cr steel after its additional alloying with (Mn, Mo, V, Nb)». Russian Metallurgy (Metally). 2023. №3. P.322—333.)
15. *Костина, М.В.* Азотосодержащие стали и способы их производства / М.В. Костина, Л.Г. Ригина // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2020. Т.63. №8. С.606—622. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-606-622>.
16. *Finkler, H.* Transformation behavior of high temperature martensitic steels with 8 to 14% chromium / H. Finkler, M. Schirra // Steel Res. 1986. V.67. №8. August. P.328—336.
17. *Потак, Я.М.* Структурная диаграмма деформируемых нержавеющей сталей / Я.М. Потак, Е.А. Сагалевиц // МнТОМ. 1971. №9. С.12—16.
18. Tensile properties of the modified 13Cr martensitic stainless steels // AIP Conference Proceedings 1725. 2016. Art.020039. <https://doi.org/10.1063/1.4945493> (Publ. Online : 19 April 2016 Efendi Mabururi, Moch. Syaiful Anwar, Siska Prifiharni, Toni B. Romijarso, Bintang Adjiantoro).
19. *Hou-Yu Ma.* Effect of heat treatment on microstructural evolution of 13Cr martensitic stainless steel / Hou-Yu Ma, Yin-Sheng He, Kwon-Yeong Lee, Kee-Sam Shin // Key Eng. Mater. 2016. V.727. P.29—35. DOI : 10.4028/www.scientific.net/KEM.727.29.
20. *Ивашко, В.В.* Исследование влияния режимов нагрева на структуру и свойства нержавеющей стали 20X13 / В.В. Ивашко // Вестн. БарГУ (Минск). Сер. Технические науки. 2015. Вып.3. С.45—48.
21. *Лаев, К.А.* Влияние легирования и термической обработки на структуру и свойства коррозионно-стойких высокохромистых сталей мартенситного и супермартенситного классов для изготовления труб нефтегазового сортамента : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Лаев Константин Анатольевич. Челябинск. 2016. 142 с.
22. <https://www.researchgate.net/publication/334707259>.
23. *Iftikhar A. Channal.* Effect of tempering temperature on the properties of martensitic stainless steel (AISI 420) / Iftikhar A. Channal, Aqeel Ahmed Shah, Shahid Hussain Abro, M. Ali Siddiqui, M. Mujahid, Ali Dad Chandio // Sukkur IBA. 2019. V.2. №1. January—June. P.51—56. DOI : 10.30537/sjet.v2i1
24. [https://metallcheckiy-portal.ru/marki\\_metallov/](https://metallcheckiy-portal.ru/marki_metallov/).
25. <http://www.lasmet.ru/steel>.
26. <https://heattreatment.ru/kriticheskie-tochki-stali>.
27. <https://markmet.ru/encyclopedia/20x13>.
28. *Foldyna, V.* How to improve creep rupture strength of advanced chromium steels in advances in materials technology for fossil power plants / V. Foldyna, Z. Kubon, V. Vodarek, J. Purmensky / eds. R. Viswanathan, W.T. Bakker, J.D. Parker. — L. : The Institute of Materials, 2001. P.89—98.
29. *Sunil Kumar Bonagani.* Influence of tempering treatment on microstructure and pitting corrosion of 13 wt.% Cr martensitic stainless steel / Sunil Kumar Bonagani, Vishwanadh Bathula, Vivekanand Kain // Corros. Sci. 2018. V.131. P.340—354. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.012>.