

УДК 669.018.8-669-1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА ПОД ЗАКАЛКУ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ СТАЛЕЙ Fe-13% Cr, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ, ВАНАДИЕМ, НИОБИЕМ¹

©2024 г. М.В. Костина^{1*,2*}, А.Э. Кудряшов^{1*}, И.В. Спицина^{1*},
Р.С. Федорцов^{1*}, В.С. Костина^{1*}

^{1*} ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(ИМЕТ РАН), Москва
E-mail: mvk@imet.ac.ru

^{2*} ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ), Москва

Поступила в редакцию 7 декабря 2023 г.

После доработки 27 января 2024 г. принята к публикации 15 февраля 2024 г.

Исследованы микроструктура и фазовый состав, твердость трех модельных азотсодержащих сталей с 13% Cr, 0,02—0,2% C, 0,10—0,12% N, микролегированных ванадием и ниобием. Стали находились в разных вариантах структурного состояния: после горячей пластической деформации (ковка и прокатка) и после закалки горячедеформированного металла от температур 800—1150 °С. Результаты сопоставлены с литературными данными измерений твердости российских и зарубежных сталей системы Fe-13% Cr-C(0,14—0,5%) после закалки от температур в указанном диапазоне, известными диаграммами Fe-13% Cr-C(0,1 и 0,2%). Сделана оценка размера зерна при нагревах под закалку во взаимосвязи с фактором растворения частиц избыточных фаз при нагревах. В том числе при анализе использованы данные, ранее полученные авторами методом дифференциальной сканирующей калориметрии, о процессах, протекающих в этих сталях при нагреве. Показана роль азота в изученных сталях для расширения высокотемпературной области существования аустенита. Выявлено влияние легирования ванадием и дополнительного (к ванадию) легирования ниобием на интенсивность упрочнения сталей с 13% Cr и сдерживание роста зерна.

Ключевые слова: коррозионно-стойкая сталь; азот; мартенсит; феррит; деформация; нагрев; закалка; твердость.

Стали на основе системы Fe-(12—14%)Cr² с разным содержанием углерода являются распространенным материалом, используемым в нефтегазодобывающей отрасли, в машиностроении и энергетике, перерабатывающих и других отраслях, благодаря жаропрочности, износостойкости, коррозионной стойкости в ряде сред и более высокому уровню прочности, чем у нержавеющей аустенитных сталей типа X18H10. Уровень прочности и коррозионной стойкости этих сталей зависит от содержания в них углерода и хрома,

и в широких пределах регулируется термической обработкой, влияющей на фазовый состав (растворение/выделение частиц карбидов, образование аустенита, мартенсита, феррита) [1—7].

Добавление азота в стали Fe-(12—14%)Cr позитивно влияет на их свойства. Сообщалось о повышении за счет добавки азота жаростойкости стали с 12% Cr для роторов турбин, работающих при температурах до 650 °С, и впускных клапанов двигателей большой мощности [8]. В стали SUS420J1 (0,2% C-(13—14%)Cr-0,015% N) при увеличении содержания азота до 0,05% достигнуто повышение коррозионной стойкости [9], а в стали 07X12НМФБ увеличение содержания азота с 0,017 до 0,061% позволило эффективно изменить морфологию мартенсита и его ко-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-23-01036.

²Здесь и далее в статье содержание элементов в стали в мас.%. .

Химический состав стали плавов 1, 2, 4 (Fe — основа)

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	1,60	0,43	0,03	0,27	0,01	0,0069	0,004	0,0156	0,264
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

*Нумерация плавов та же, что в первой статье на данную тему (см. [12]).

личество, а также повысить предел прочности с ~650 до ~800 МПа [10].

Была опробована частичная замена в сталях с 13% Cr углерода азотом в равновесной концентрации. Поскольку азот — компонент нитридов и карбонитридов в сталях, является также элементом аустенитообразователем, его присутствие в изучаемых экспериментальных сталях должно влиять на процессы фазо- и структурообразования. Традиционные режимы термической обработки сталей с 13% Cr включают закалку на мартенсит из аустенитной области (как правило, в масле или на воздухе) с последующим низким либо высоким отпуском [11]. Ранее с использованием методов дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) экспериментальных азотсодержащих сталей с 13% Cr и 0,02—0,2% C, в том числе микролегированных ванадием и ниобием, нами получены данные по температурам начала образования аустенита и конца растворения феррита при нагреве (соответственно A_{c1} и A_{c3}) и полного растворения избыточных фаз в аустенитном твердом растворе [12]. В данной работе были поставлены задачи изучить для этих же сталей влияние на структуру и твердость (показатель, хорошо коррелирующий с прочностью) таких технических параметров, как температура нагрева под закалку; длительность выдержки при этом нагреве; скорость охлаждения при закалке. Цель работы состояла в проверке и подтверждении данных работы [12] и выборе режимов закалки, формирующих состояния, благоприятные по уровню твердости и морфологии структуры, для последующего отпуска.

Материал и методы исследования. Материал. Стали системы Fe-13% Cr-C, N выплавляли в лабораторной открытой индукционной печи. В расплав на основе армко-железа вводили чистые металлические шихто-

вые материалы, содержание углерода и азота достигалось добавками азотированного феррохрома и синтетического чугуна. Химический состав стали плавов 1, 2, 4 приведен в табл. 1. Стали плавов 1 и 2 различались содержанием углерода, сталь плавки 4 отличалась от стали плавки 2 микродобавкой ниобия.

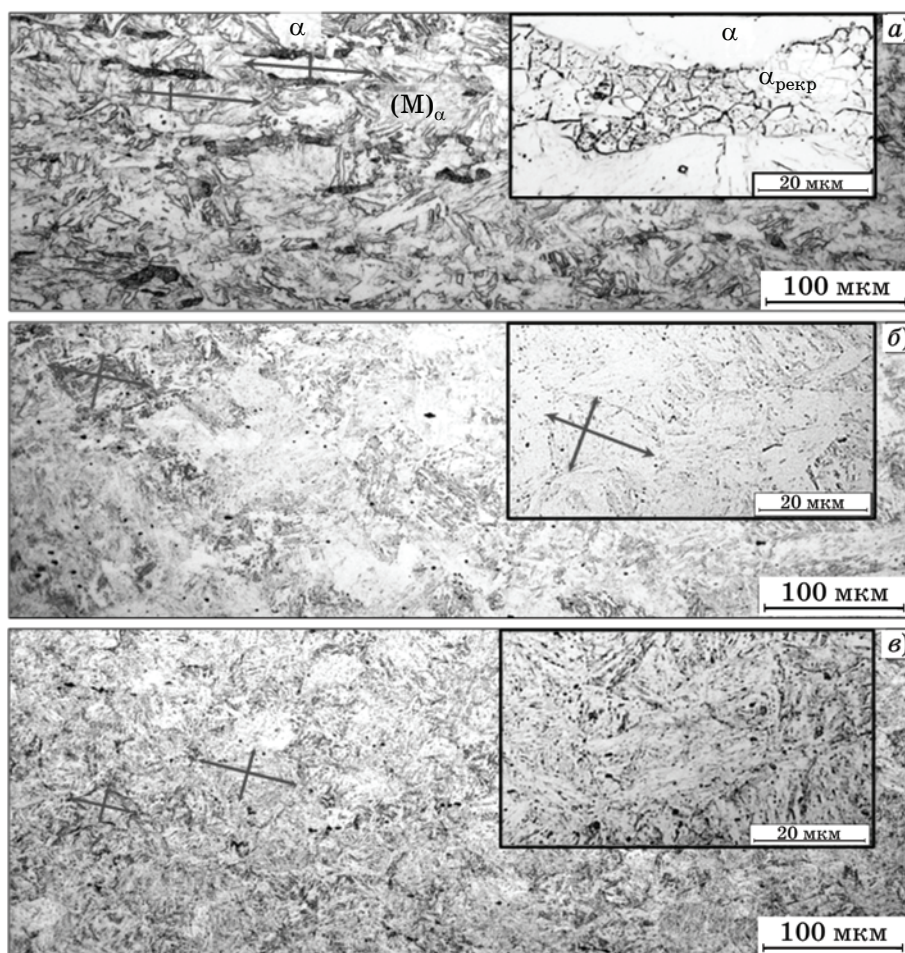
Температурный режим горячей деформации выбирали с учетом литературных данных, в том числе [13]. Слитки после отрезания донной и прибыльной частей отжигали при ~1200 °C (5 ч), охлаждали с печью. Ковку проводили при 1175—1000 °C на толщину 35—<40 мм с охлаждением на воздухе. Полученные заготовки, нагретые до 1150 °C, прокатывали в несколько проходов с промежуточными подогревами на полосы толщиной 14—15 и шириной 80—90 мм. Металл деформировался легко, дефектов, обусловленных ковкой и прокаткой, не имел.

Из прокатанных полос вырезали образцы, которые нагревали до 800—1150 °C с шагом в 50 °C и тепловой выдержкой при каждой температуре 20 мин. Микроструктуру при этом фиксировали закалкой в масло.

Методы исследования. Для изготовления шлифов после запрессовки металла в бакелит с применением прессы Opal 400 использовали автоматическую шлифовальную машину Saphir 250 (бумага с размером зерна от 100 до 1000 мкм) и полировку на сушке алмазной эмульсией с размером частиц 6, 3 и 1 мкм.

Микроструктуру шлифов выявляли химическим травлением (раствор: 3 ч. HCl + 1 ч. HNO₃ + 1 ч. глицерина) и исследовали на световом микроскопе Olympus GX51.

Размеры зерен сталей с мартенситной структурой оценивали, ориентируясь на границы бывших аустенитных зерен, видимые в том числе по изменению ориентации мар-



Фиг. 1. Микроструктура образцов горячекатаной стали плавов 1 (а), 2 (б), 4 (в) вдоль направления прокатки. Врезки на фигурах — увеличенные ($\times 1000$) изображения: а — одной из темных полос в структуре стали плавки 1; б, в — типичных участков мартенсита

тенситных пластин и выделениям избыточных фаз на межзеренных границах.

Твердость измеряли по Роквеллу согласно ГОСТ 9013—59 (ИСО 6508—86) под нагрузкой 1,5 кН (150 кгс). Для сопоставления полученных данных с литературными [2—5, 14] значения твердости *HRC* приведены к значениям *HV* по шкале Виккерса (например, *HRC*36 (*HV*354)).

При проведении рентгеновского фазового анализа³ дифрактограммы получали на образцах размером 10×10×8 мм, предварительно подвергнутых шлифовке и последующей электрополировке. Использовали для съемки 2 θ - θ в атмосферной среде 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.

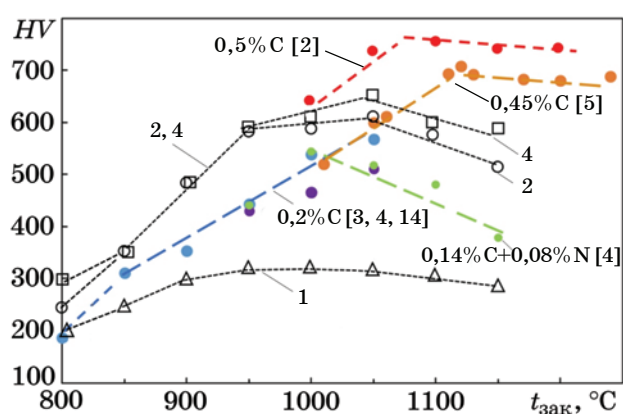
Результаты исследований. Исходное состояние (ковка + прокатка). Микроструктура горячекатаной стали плавки 1 содержит крупные, вытянутые в направлении прокатки зерна со структурой пластинчатого мартенсита и светлые зерна феррита (фиг. 1, а). Соотношение размеров зерен вдоль и поперек прокатки примерно 4:1. При большом увеличении видна структура темных полос: они состоят из областей мелких (2—7 мкм) рекристаллизованных зерен феррита ($\alpha_{\text{рекp}}$), сформировавшихся на границах бывших аустенитных зерен (см. врезку на фиг. 1, а). В этом структурном состоянии сталь плавки 1 имеет твердость *HRC*36 (*HV*354).

³ Авторы выражают благодарность к.т.н. А.А. Ашмарину за проведение рентгеноструктурного анализа.

Структура горячекатаной стали плавов 2 и 4 крупнозернистая мартенситная с участками разной травимости (фиг.1, б, в), размером зерна 10—30 мкм вдоль направления прокатки и 10—20 мкм поперек направления прокатки. Соотношение продольного и поперечного размеров зерен составляет примерно 1,7:1. Твердость горячедеформированных сталей 2 и 4 соответственно HRC47 (HV471) и 50 (513).

Влияние температуры нагрева под закалку на твердость и микроструктуру стали плавов 1, 2 и 4. Зависимость твердости стали плавов 1, 2, 4 от температуры нагрева под закалку (горячая пластическая деформация, тепловые выдержки 20 мин, закалка в масло) приведены на фиг. 2 в сопоставлении с литературными данными для сталей с 13% Cr и разным содержанием углерода [2—5, 14]. Микроструктуры сталей плавов 1, 2 и 4 после этих обработок представлены на фиг. 3.

Нижняя температура нагрева под закалку в нашем эксперименте составляла 800 °C (исходное состояние). (Согласно справочным данным, см. обзор [11], для стали 20X13 с 0,2% C температура 820 °C является температурой A_{c1} (начала образования аустенита при нагреве); у стали 30X13 температура $A_{c1} = 710$ °C.) Верхняя температура нагрева в эксперименте составляла 1150 °C, т.е. была на 20—30 °C выше определенной методом ДСК в нашей работе [12] температуры полного растворения избыточных фаз в твердом растворе изученных сталей.



Фиг. 2. Влияние температуры нагрева под закалку (20 мин, масло) на твердость стали плавов 1, 2 и 4 (составы см. в табл. 1) и сталей с 13% Cr и 0,14-0,50% C по данным [2—5, 14] (штриховые линии и темные точки)

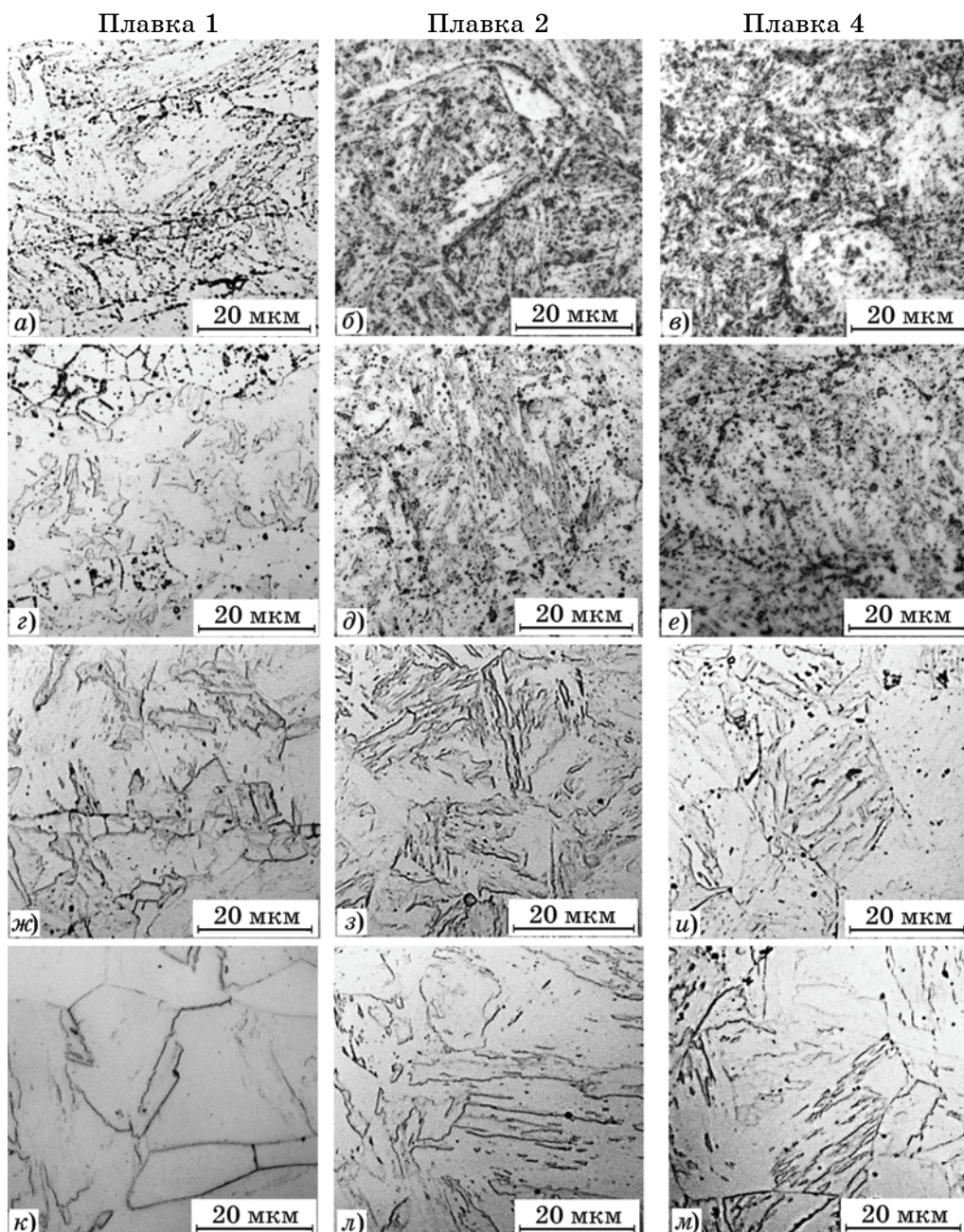
Обсуждение результатов работы. Горячая пластическая деформация. При операциях металлургического передела во избежание растрескивания заготовки ее деформацию необходимо проводить в температурной области существования однофазной аустенитной структуры. Фазовые диаграммы Fe-Cr-C при 0,1 и 0,2% C ([15, 16], фиг. 4, а и б) демонстрируют влияние роста содержания углерода на расширение области γ -фазы. При оценке никелевого эквивалента аустенитообразования с использованием модифицированной формулы Шеффлера—Делонга [17] получаем:

- для системы Fe-13%Cr-0,1% C (вариант а) и для стали плавки 1 величину $Ni_{\text{экв}} = 3$ и 2,76 соответственно;

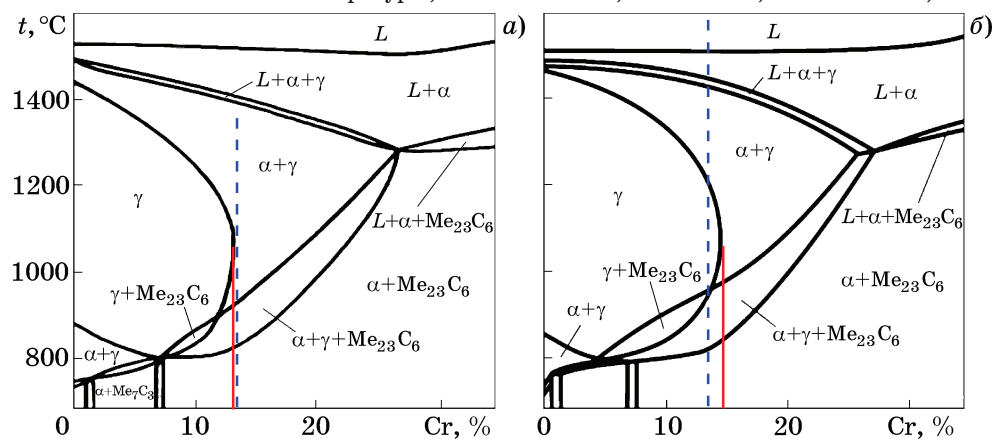
- для системы Fe-13%Cr-0,2% C (вариант б) и для сталей плавов 2 и 4 величину $Ni_{\text{экв}} = 6$ и 6,87 и 8,57 соответственно.

Соотнеся, таким образом, сталь плавки 1 с указанным вариантом а и сталь плавов 2 и 4 с вариантом б и диаграммами на фиг. 4, можно полагать следующее: сталь плавки 1 во всем интервале температур нагрева под деформацию должна пребывать в двухфазной $\alpha + \gamma$ области; стали плавов 2 и 4 в температурном интервале 1210—950 °C должны находиться в состоянии однофазной аустенитной структуры. Температуры нагрева под ковку (1200 °C) и горячую прокатку (1150 °C) были выбраны нами с учетом такой оценки и данных [13, 18—20] для сталей с ~13% Cr. В том числе в работе [18] слиток высокоуглеродистой стали AISI 440C гомогенизировали при 1100 °C в течение 12 ч, а затем проковывали в прутки. В работе [19] слиток стали состава Fe-0,23C-2,3Mn-1,5Si-12,5Cr-0,03Ti-0,05Nb деформировали при 1200 °C (как и в работе [13] для стали с 0,078% N и 0,14% C) ковкой (нагрев 40 мин) и прокаткой на слябы с охлаждением на воздухе. В работе [20] отливку выплавленной под давлением азота низкоуглеродистой стали (Fe-0,03C-0,18N-2,6Mn-0,16Si-12,1Cr-0,76V-0,96W) после гомогенизации при 1150 °C в течение 5 ч подвергали ковке при температуре от 1200 до 1100 °C.

При пластической деформации стали в аустенитном состоянии могут образовываться полосы сдвига, в которых деформация происходит наиболее сильно. Зерна феррита могут зарождаться как на границах аустенитных зерен, так и в полосах сдвига [21]. В



Фиг. 3. Микроструктура сталей плавки 1, 2, 4 при максимальном оптическом увеличении $\times 1000$ после прокатки и заковки в масло от температуры, °C: а-в — 800; з-е — 900; ж-и — 1000; к-м — 1150



Фиг. 4. Варианты тройной диаграммы Fe-Cr-C: а — при 0,1% С [15]; б — при 0,2% С [16]; — — — положение крайней точки γ -области; - - - — сталь с 13% Cr

структуре двухфазной стали плавки 1 (см. фиг. 1, а) послековки и прокатки возникновение вытянутых колоний мелких ферритных зерен может быть обусловлено образованием таких полос сдвига на границах аустенит/феррит. Сталь плавки 1 низкоуглеродистая и при наличии в ней 0,104% N основной избыточной фазой в ней должны быть (карбо)нитриды. При высокотемпературном нагреве они хорошо растворяются в аустените и слабо растворяются в феррите (см. фиг. 1, а и фиг. 3, а, з, ж). Соответственно в горячедеформированном металле стали плавки 1 видны зерна первичного феррита, достаточно крупные зерна мартенсита (бывшего аустенита) и по границам мартенситных зон — области рекристаллизованного мелкозернистого феррита ($\alpha_{\text{рекр}}$) с многочисленными частицами (карбо)нитридов⁴ по границам ферритных зерен (фиг. 3, а, з). Таким образом, при реализованных в данном эксперименте условиях при прокатке прошла частичная рекристаллизация двухфазной стали плавки 1, предположительно — в термодинамически наименее стабильных зонах полос сдвига. Остальной металл сохранил текстуру деформации: зерна первичного феррита и мартенсита характеризуются соотношением продольного и поперечного размеров примерно 4:1 (см. фиг. 1, а).

Твердость *HRC36* (*HV354*) горячедеформированной стали плавки 1 выше максимального значения 34,5 (340), достигнутого у этой стали после всех опробованных температурных вариантов закалки в масло (см. фиг. 2). Это можно объяснить влиянием горячего наклепа, обусловленным повышенной плотностью дислокаций, и наличием участков с мелкозернистой ферритной структурой в металле. Твердость *HRC47* (*HV471*) горячекатаных сталей плавки 2 и 4 соответствует таковой после закалки от 900 °C, они имеют менее выраженную текстуру прокатки (соотношение продольного и поперечного размеров зерна для этих сталей составляет от 1:2 до 2:3).

Нагрев под закалку. При постановке этого исследования авторы ориентировались на проведенный ими анализ литературных данных для низко-, средне- и высокоуглеродис-

тых сталей с 13% Cr [11]. Полученные в настоящем исследовании результаты измерений твердости сопоставляли с ранее построенными в работе [11] зависимостями твердости сталей с ~13% Cr и 0,14—0,4% C от температуры нагрева под закалку, построенными по данным из источников [2—5, 14] (см. фиг. 2).

Повышение температуры нагрева в аустенитной области углеродистых сталей с 13% Cr вызывает прирост твердости образующегося при закалке мартенсита (см. фиг. 2), что связано с более интенсивным растворением карбидов и, соответственно, ростом концентрации углерода в аустените, а также с повышением плотности дислокаций.

У закаленной на мартенсит стали линия α -фазы на рентгеновском спектре расширяется и смещается (по сравнению с состоянием после обработки на ферритную структуру), причем тем значительнее, чем выше температура нагрева под закалку ([3], сталь AISI 420). Это обусловлено увеличением степени насыщения мартенсита углеродом, повышением степени тетрагональности (c/a) кристаллической решетки мартенсита и, соответственно, усилением ее напряженного состояния. Зависимость c/a от содержания углерода была описана в работе Г.В. Курдюмова с соавторами [22] приведенной ниже формулой и позже подтверждена для сталей с 13% Cr и разным содержанием углерода в работе [23]:

$$c/a = 1 + K_C [C],$$

где $K_C = 0,045$; [C] — содержание углерода, %.

Подобным же образом оказывают влияние на кристаллическую решетку мартенсита и внедренные атомы азота. С учетом соотношения атомных радиусов азота и углерода в работе [24] предложено аналогичное выражение для азотсодержащих сплавов:

$$c/a = 1 + K_N [N],$$

где $K_N = 0,036$; [N] — содержание азота, %.

При охлаждении после выдержки при 800 °C в сталях Fe-13% Cr-C и стали плавки 1 фиксируется ферритно-карбидная структура (см. фиг. 4 и фиг. 3, а), соответственно они имеют низкую твердость HV 200 (см. фиг. 2). Этот же уровень твердости после закалки от 1200 °C и нагрева при 800 °C имела низкоуг-

⁴Идентификация частиц избыточных фаз в изучаемых нами сталях, безусловно, необходима; такие исследования проводятся.

леродистая сталь Fe-18%Cr-1,3%N со структурой из феррита и нитридов Cr₂N [25]. После растворения частиц избыточных фаз при 900—950 °C при охлаждении стали плавки 1 в ней образуется более твердая ферритно-мартенситная структура (см. фиг. 2, фиг. 3, з). Максимальное содержание мартенсита в этой стали (~40%) по данным микроструктурных исследований обеспечивает максимальный уровень твердости: HRC34—34,5 (HV322—326) после отжига и закалки от 950—1050 °C. После отжига при 1000 °C еще сохраняются относительно мелкие зерна феррита, а полная рекристаллизация наблюдается после выдержки при 1150 °C (см. фиг. 3, ж, к).

Твердость также горячекатаных сталей плавов 2 и 4 после выдержки при 800 °C и закалки более высокая, что обусловлено структурой мартенсита, испытавшего распад на феррит и фазы типа MeX и Me₂₃X₆ с участием хрома, ванадия, ниобия, углерода и азота, с большим количеством таких частиц (фиг. 3, б, в). После закалки от 900 °C структура матрицы плохо выявляется методом оптической микроскопии после химического травления и выглядит при увеличении ×1000 как светлый фон для частиц избыточных фаз (см. фиг. 3, д, е). При этом достигается уровень твердости HV480 (см. фиг. 2), характерный для сталей Fe-13%Cr-C после закалки на мартенсит из аустенитно-карбидной области от 1000—1050 °C (см. диаграмму на фиг. 4, б и данные [3]).

При каждой температуре тепловой выдержки в кристаллической решетке аустенита на основе Fe-13%Cr растворяется определенное количество углерода, остальная часть углерода остается связанной в частицах карбидов хрома, поэтому до определенных температур уровень твердости сталей с 0,14—0,45%С одинаков. Для каждой стали в зависимости от содержания в ней углерода [2, 3, 5, 14] или углерода и азота [4] имеется своя температура нагрева под закалку, при которой достигается максимум твердости, а дальнейший нагрев не сопровождается приростом твердости (у высокоуглеродистых сталей с 0,4—0,5%С) или ее спадом (см. фиг. 2). Это связано с рядом причин. После закалки отмечается появление остаточного аустенита, стабилизированного растворенным углеродом и/или азотом. В результате растворения частиц карбидов (карбонитридов) рас-

тет зерно аустенита, снижается плотность дислокаций.

Анализ зависимостей $HV = f(t_{\text{зак}}, ^\circ\text{C})$ на фиг. 2 показывает, что прирост твердости легированных азотом (и ванадием, и ниобием) сталей Fe-13%Cr-C,N плавов 2 и 4 после закалки существенно более интенсивный, чем у сталей Fe-13%Cr-(0,14—0,5%)С (фиг. 2, линейные участки зависимостей соответственно до 950 и 1125 °C):

$$HV_{13\%Cr-C,N} = 2,6 t_{\text{зак}} - 1875,$$

$$HV_{13\%Cr-C} = 1,34 t_{\text{зак}} - 840.$$

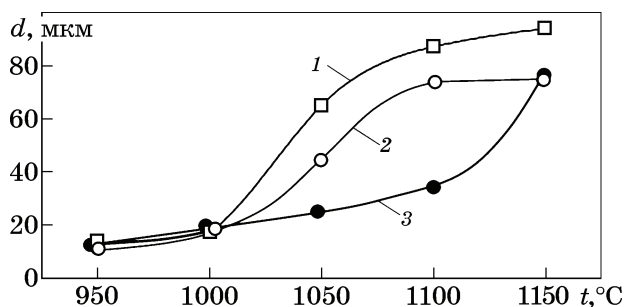
Линейный прирост твердости заканчивается у сталей плавов 2 и 4 по достижении температуры нагрева под закалку 950 °C. После выдержек при 1000 и 1050 °C у стали плавки 2, легированной азотом и ванадием, прироста твердости практически не наблюдается, а у стали плавки 4 с азотом, ванадием и ниобием она несколько повышается, достигая пика HV650 после закалки от 1050 °C. При дальнейшем повышении температуры нагрева под закалку до 1100 и 1150 °C твердость сталей плавов 2 и 4 снижается. Причины те же, что указаны для углеродистых сталей с 13%Cr, в том числе в связи с ростом зерна. Но, очевидно, в результате вовлечения в процессы диссоциации избыточных фаз частиц нитридов или карбонитридов с участием ванадия и ниобия наклон линейной зависимости $HV = f(t_{\text{зак}})$ до 950 °C более крутой.

После температуры нагрева под закалку выше 950 °C начинаются спад прироста твердости, затем снижение твердости, подобное наблюдаемому на фиг. 2 для сталей из работ [4, 5]. Зависимость $HV = f(t_{\text{зак}})$ для сталей плавов 2 и 4 имеет в этой области два экстремума, что можно объяснить разными температурами растворения карбидов и нитридов.

Согласно Зинеру имеется прямая пропорциональность между ограничением размера зерна D_Z , объемной долей f_v и радиусом r частиц второй фазы [26]:

$$D_Z \sim 4r/3f_v.$$

Наиболее значимыми частицами второй фазы для регулирования размера зерна в закаливаемых сталях являются карбонитриды MeX с решеткой типа ГЦК (FCC) [27]. Зависимости на фиг. 5 и данные в табл. 2



Фиг. 5. Влияние температуры нагрева под закалку сталей Fe-13%Cr-(C, N)-(V, Nb) на размер зерна d : 1 — данные работы [4] (30 мин, воздух); 2, 3 — стали плавки 2 и 4 (20 мин, масло)

дов в процессе нагрева под закалку). Вопрос об экспериментальной проверке его наличия в настоящей работе остался открытым⁵: при выбранных параметрах рентгеновской съемки эта фаза не была выявлена, хотя часть зерен после закалки от 1150 °C не имела мартенситной структуры (фиг. 6, а).

Какая температура является наилучшей для нагрева под закалку для сталей плавки 2 и 4? Например, для стали Fe-13%Cr-0,14%С-0,08%N (кривая 1 на фиг. 5 и в табл. 2) авторами [4] рекомендована температура 1000 °C (в структуре после закалки сохраня-

Таблица 2

Влияние содержания ряда элементов (C, N, V, Nb) в сталях 1—3 на фиг. 5 на температуру, при которой отмечается старт интенсивного роста размера зерна, достижение среднего размера зерна 30 мкм* и растворение частиц избыточных фаз (методы определения разные)**

Кривые на фиг. 5	Содержание элемента, %				Температура, °C, при которой			
	C	N	V	Nb	стартует рост зерна	$d_{ср}$ достигает 30 мкм	растворяются частицы избыточных фаз	
1	0,14	0,08	0	0	>1000	1013	1100	[4]
2	0,165	0,099	0,27	0,01	>1025	1033	1120 1100 ≥1100	ДСК Фиг. 5 Микроструктура
3	0,219	0,103	0,26	0,09	>1112	1076	1123 1125 >1100	ДСК Фиг. 5 Микроструктура

*Значения данной температуры определены по зависимостям на фиг. 5.

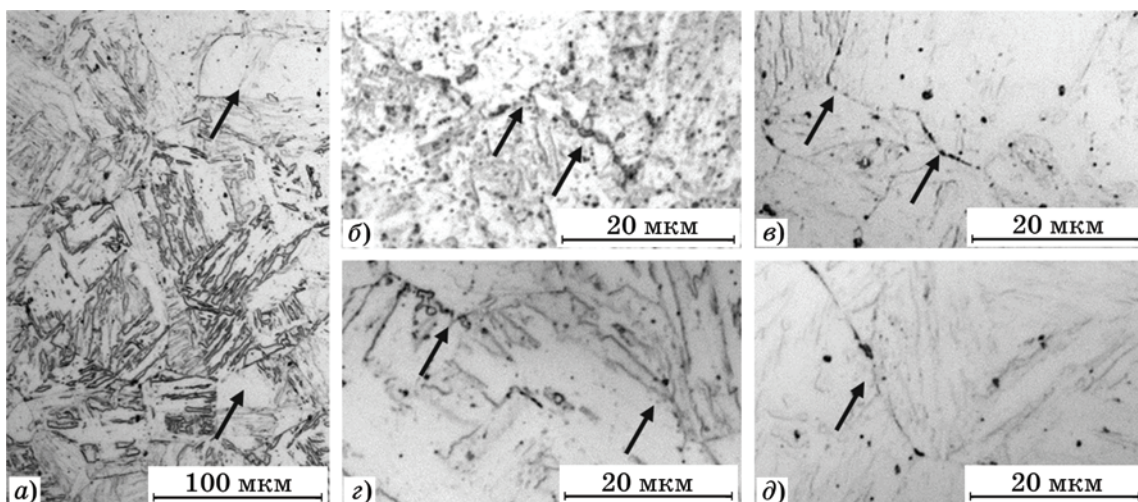
**Методы определения температуры: [4] — анализ плотности (1/мкм²) и размера частиц; ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия [12]; фиг. 5 — зависимости $d = f(t, °C)$; микроструктура — микроструктуры при увеличении ×1000.

демонстрируют влияние количества избыточных фаз с участием углерода, азота, хрома, ванадия и ниобия на температуру начала интенсивного роста размера зерна при нагреве под закалку мартенситных сталей Fe-13%Cr-(C, N)-(V, Nb). При сопоставлении этих результатов на фиг. 5 с нашими данными ДСК [12] следует учесть, что нагрев в камере калориметра проводили на горячекатаном, а затем закаленном от 1000 °C металле. Наиболее существенно рост зерна сдерживается в стали плавки 4, дополнительно легированной ниобием по сравнению со сталью плавки 2.

Согласно расчетам фазового состава [12] сталь плавки 4 может содержать ~7% остаточного аустенита (возможна стабилизация части аустенита при закалке в результате повышения в нем концентрации азота и углерода при диссоциации карбидов и нитри-

ется много нерастворенных частиц, мелкий размер зерна, обеспечивается максимальная твердость; затем идет спад твердости). Стали плавки 2 и 4 имеют высокую твердость, сопоставимую с твердостью сталей Fe-13%Cr-(0,3-0,5%С) после закалки с температур нагрева в интервале 950—1050 °C (см. фиг. 2). Это связано с наличием в сталях плавки 2 и 4 таких элементов, как ванадий и ниобий, и тем, что суммарное содержание нитридо- и карбидообразующих элементов в них высокое (0,264 и 0,322% соответственно). По данным [28] для стали X30Cr13 (№1.4028) с 0,3%С твердость у сталей данного типа полностью коррелирует с прочностью и пластичностью, высокая твердость является залогом получения высокой прочности. Нужно учи-

⁵Работа выполняется по гранту, исследования продолжаются.



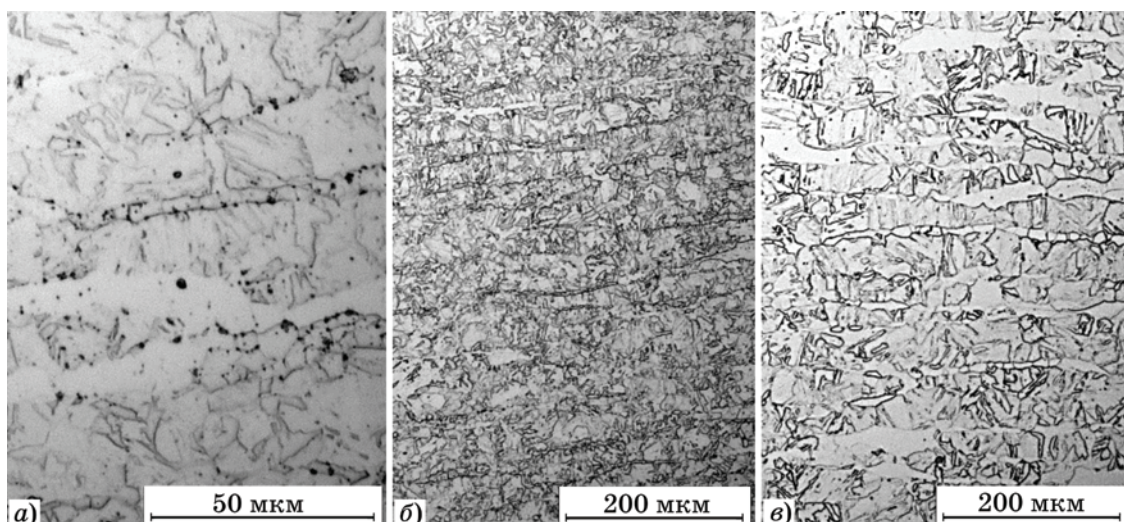
Фиг. 6. Особенности микроструктуры стали плавки 4 после закалки в масло с температуры нагрева, °C: а — 1150 (зерна крупнопластинчатого мартенсита и остаточного аустенита, отмечено стрелками); б — 950; в — 1050; г — 1100; д — 1150 (количество и размер частиц на границах зерен, отмечено стрелками)

тывать, что наличие нерастворенных частиц избыточных фаз по границам зерен после закалки от 950 °C (см. фиг. 6, б) означает потенциальную подверженность межкристаллитной коррозии, тогда как после закалки от температур свыше 1000 °C у стали плавки 2 и свыше 1050 °C у стали плавки 4 границы зерен в основном чисты от выделений частиц (см. фиг. 3, з, и, л, м и фиг. 6, в—д).

Таким образом, для сталей плавки 2 и 4 могли бы быть рекомендованы температуры нагрева под закалку 1000—1020 и 1050—1100 °C соответственно. Однако в отличие от исследований [4] в нашем эксперименте использовано охлаждение не на воздухе, а в масле. В результате возникших напряжений уже после закалки от 950 °C в образце стали плавки 2 и от 1000 °C в образце стали плав-

ки 4 было отмечено появление трещин. В связи с этим наши следующие эксперименты были направлены на оценку влияния длительности выдержки при нагреве и скорости охлаждения при закалке.

Относительно ферритно-мартенситной стали плавки 1 отметим, что область высоких (для этой стали) значений твердости существует после широкого интервала температур нагрева под закалку 950—1100 °C (см. фиг. 2). Полосы ферритных зерен с цепочками выделений по границам зерен и границам феррит/мартенсит являются нежелательным структурным элементом для технологичности, механических свойств и коррозионной стойкости. Границы зерен, свободные от цепочек выделений, наблюдались только после закалки от 1100 °C (фиг. 7).



Фиг. 7. Особенности микроструктуры ферритно-мартенситной стали плавки 1 после закалки в масло с температуры нагрева, °C: а, б — 1000; в — 1100 (частицы по границам зерен, полосчатость)

Полностью рекристаллизованная структура получена после закалки от 1100—1150 °С. Рекристаллизация не устраняет наследственную текстуру прокатки: в структуре остаются вытянутые вдоль направления прокатки зерна феррита.

Выводы. 1. Слитки изученных модельных сталей с 13% Cr, 0,02—0,2% C, 0,10—0,12% N плавов 1, 2 и 4 хорошо деформируются ковкой (1200 °С, охлаждение с печью) и горячей прокаткой (1150 °С, воздух). Сталь плавки 1 во всем интервале температур горячей деформации находится в $\alpha+\gamma$ области, при этом в полосах сдвига в аустените образуются вытянутые вдоль направления прокатки области мелких рекристаллизованных зерен феррита, декорированные по межфазной границе частицами избыточных фаз.

2. Твердость горячедеформированной стали плавки 1 выше, чем после любого из нагревов под закалку. Твердость горячекатаных сталей плавов 2 и 4 соответствует таковой после закалки от 900 °С, они имеют менее выраженную текстуру прокатки, чем сталь плавки 1. В горячекатаном состоянии их структура состоит из зерен мартенсита и частиц избыточных фаз.

3. Прирост твердости мартенситных сталей Fe-13% Cr-C как функция от температуры нагрева под закалку определяется степенью растворения при нагреве частиц карбидов для каждой температуры нагрева под закалку и не зависит от общего содержания углерода в стали. Это же относится и к мартенситным сталям Fe-13% Cr, где углерод в той или иной степени заменен азотом. Прирост твердости сталей плавов 2 и 4, легированных азотом совместно с ванадием (и ниобием), с повышением температуры $t_{\text{зак}}$ нагрева под закалку существенно более интенсивный, чем у сталей Fe-13% Cr-C:

$$HV_{13\text{Cr-C,N}} = 2,6 t_{\text{зак}} - 1875,$$

$$HV_{13\text{Cr-C}} = 1,34 t_{\text{зак}} - 840.$$

4. Сталь плавки 4 имеет более высокую твердость в интервале температур интенсивного растворения частиц избыточных фаз, чем сталь плавки 2, не содержащая ниобия.

5. Химический состав сталей плавов 2 и 4 обеспечивает после закалки в интервале температур 950—1050 °С высокую твердость, сопоставимую с твердостью сталей Fe-13% Cr (0,3—0,5%)C, поскольку твердость у сталей данного типа полностью коррелирует с прочностью, высокая твердость является залогом

получения высокой прочности (в отсутствие хрупкости).

6. По критериям твердости и однородности структуры для сталей плавов 2 и 4 могут быть рекомендованы температуры нагрева под закалку в масло 1000—1020 и 1050—1100 °С соответственно. Однако в результате возникших напряжений уже после закалки от 950 °С в стали плавки 2 и от 1000 °С в стали плавки 4 появляются трещины, что требует оптимизации режимов закалки с учетом данного критерия.

7. У ферритно-мартенситной стали плавки 1 высокие значения твердости (для этой стали) отмечены после нагрева под закалку при 950—1100 °С. Полосы мелких рекристаллизованных ферритных зерен при наличии в них цепочек выделений по границам зерен и границам феррит/мартенсит являются нежелательным структурным элементом. Полностью рекристаллизованная при отжиге структура наблюдается у стали плавки 1 после закалки с температуры нагрева в интервале 1100—1150 °С. Процесс статической рекристаллизации не устраняет наследственную текстуру прокатки стали плавки 1: в структуре остаются вытянутые вдоль направления прокатки зерна феррита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубченко, А.С. Марочник сталей и сплавов / А.С. Зубченко, М.М. Колосков, Ю.В. Каширский [и др.]; 2-е изд. — М. : Машиностроение, 2003. 784 с.
2. Bösing, I. Influence of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of martensitic stainless steel / I. Bösing, L. Cramer, M. Steinbacher, H.W. Zoch, J. Thöming, M. Baune // AIP 2019. V.9. P.1—9. Art.065317. DOI : 10.1063/1.5094615.
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, P.5857—5867.
4. Xiao Li. Effect of austenitising heat treatment on microstructure and properties of a nitrogen bearing martensitic stainless steel / Xiao Li, Yinghui Wei // Publ. De Gruyter. Open Physics. 2019. V.17. P.601—606. DOI : 10.1515/phys-2019-0061.
5. Garcia de Andrés, C. Effects of carbide-forming elements on the response to thermal treatment of the X45Cr13 martensitic stainless steel / C. Garcia de Andrés, L.F. Álvarez, V. López // J. Mater. Sci. 1998. V.33. P.4095—4100. DOI : 10.1023/A:1004424329556.
6. Ma Hou-Yu. Effect of heat treatment on microstructural evolution of 13Cr martensitic stainless steel / Ma Hou-Yu, He Yin-Sheng, Lee Kwon-Yeong, Shin Kee-sam // Key Eng. Mater. Submitted. 2016. V.727.

- P.29—35. DOI :10.4028/www.scientific.net/KEM.727.
7. *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.
 8. *Stein, G.* High nitrogen alloyed steels on the move fields of applications / G. Stein, V. Diehl // *Intern. Conf. «High Nitrogen steels, HNS — 2004»* (Ostend, Belgium, September 19—22, 2004). — Ostend, 2004. P.46—52.
 9. *Shin-Ichi Teraoka.* Development of NSSC® 420J1M — a highly corrosion-resistant martensitic stainless steel for cutlery / Shin-Ichi Teraoka, Masahiro Fukuda, Masaaki Kobayash, A.O. Takemoto // *Nippon Steel Techn. Rep.* 2010. №99. September. <https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nsc/pdf/n9907.pdf>.
 10. *Кудрявцев, А.С.* Легирование азотом 12%-й Cr-стали мартенситно-ферритного класса / А.С. Кудрявцев, Д.А. Артемьева, М.С. Михайлов // *ФММ.* 2016. Т.118. №8. С.829—835.
 11. *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. №66(1). С.8—26. DOI : 10.17073/0368-0797-2023-1-8-26.
 12. *Костина, М.В.* Фазовые превращения в азотосодержащих сталях на основе 13%Cr / М.В. Костина, Л.Г. Ригина, А.Э. Кудряшов, В.С. Костина, Р.С. Федорцов, Г.А. Севальнёв, Б.Б. Бубнёнков, И.В. Спицина // *Металлы.* 2024. №2. С.52—63.
 13. *Xiao Li.* Constitutive equation and hot processing map of a nitrogen-bearing martensitic stainless steel / Xiao Li, Lifeng Hou, Yinghui Wei, Zhengyan Wei // *Metals.* 2020. №10. Art.1502. DOI : 10.3390/met10111502.
 14. *Ивашко, В.В.* Исследование влияния режимов нагрева на структуру и свойства нержавеющей стали 20X13 / В.В. Ивашко // *Вестн. БарГУ. Сер. : Технические науки.* 2015. №3. С.45—48.
 15. *ASM Metals Hand book,* 1973.
 16. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/3c/Phase_diagram_of_Fe-Cr-0.2%25C.svg/1024px-Phase_diagram_of_Fe-Cr-0.2%25C.svg.png.
 17. *Uggowitzer, P.J.* Nickel-free high nitrogen austenitic stainless steels produced by metal injection moulding / P.J. Uggowitzer, W.-F. Bähre, H. Wohlfromm, M.O. Speidel // *Mater. Sci. Forum.* — Switzerland. 1999. V.318—320. P.663—672. DOI : 10.4028/www.scientific.net/MSF.318-320.663.
 18. *Krishna, S.C.* Heat treatment and thermo-mechanical treatment to modify carbide banding in AISI 440C steel : A case study / S. Chenna Krishna, K. Thomas Tharian, K.V.A. Chakravarthi, A.K. Jha, B. Pant // *Metallogr. Microstruct. Anal.* 2016. №5. P.108—115. DOI : 10.1007/s13632-016-0266-0.
 19. *Biao Deng.* Effects of austenitizing temperature on tensile and impact properties of a martensitic stainless steel containing metastable retained austenite / Biao Deng, Dapeng Yang, Guodong Wang, Ziyong Hou, Hongliang Yi // *Mater.* 2021. №14. Art.1000. <https://doi.org/10.3390/ma14041000>.
 20. *Goecmen, A.* Precipitation behaviour and stability martensitic 9% and 12% chromium of nitrides in high nitrogen steels / A. Goecmen, R. Steins, Ch. Solenthaler, P.J. Uggowitzer, M. Speidel // *ISIJ Intern.* 1996. V.36. №7. P.768—776.
 21. *Shu-Biao Yin.* Influence of deformation on transformation of low carbon and high Nb-containing steel during continuous cooling / Shu-Biao Yin, Xin-Jun Sun, Qing-You Liu, Zhi-Bo Zhang // *J. Iron Steel Res. Intern.* 2010. V.17. P.43—47. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60057-X](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60057-X).
 22. *Курдюмов, Г.В.* Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. — М. : Наука, 1977.
 23. *Гринберг, Е.М.* Влияние скорости охлаждения при закалке на структуру и твердость сталей типа X13 с различным содержанием углерода / Е.М. Гринберг, С.С. Гончаров, Д.А. Мова, Е.Ю. Кондаурова, Е.А. Суровцева // *Изв. ТулГУ. Технические науки.* 2009. №3. URL : <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-skorosti-ohlazhdeniya-pri-zakalke-na-strukturu-i-tverdsto-staley-tipa-h13-s-razlichnym-soderzhaniem-ugleroda> (дата обращения: 14.05.2022).
 24. *Костина, М.В.* Развитие принципов легирования Cr-N сталей и создание коррозионно-стойких сталей нового поколения со структурой азотистого мартенсита и аустенита для высоконагруженных изделий современной техники : дис. ... д-ра техн. наук : дата утв. : 7.08.2003 / Костина Мария Владимировна. ИМЕТ РАН. — М. 2003. 231 с.
 25. *Костина, М.В.* Новый немагнитный Fe-Cr-N высокопрочный коррозионно- и износостойкий сплав : в 2 ч. Ч.1. Влияние хрома и азота на структуру и фазовый состав Fe-Cr-N сплавов / М.В. Костина, О.А. Банных, В.М. Блинов // *Электрометаллургия.* 2005. №12. С.26—32.
 26. *Zener, C.* Private communication to C.S. Smith / C. Zener // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1949. V.175. №15.
 27. *Goecmen, A.* Principles of alloy design in high nitrogen 12% chromium steels / A. Goecmen, P. Ernst, P. Holmes // *Mater. Sci. Forum.* 1999. V.318—320. P.215—226. DOI : 10.4028/www.scientific.net/MSF.318-320.215.
 28. https://www.rodacciai.com/UPLOAD/datasheets/420B_X30Cr13-Nr.1.4028-ENG.pdf (дата обращения 30.09.2023).