СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.15'26-194:536.413

# ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МАРТЕНСИТА И ЭФФЕКТОВ СТАБИЛИЗАЦИИ АУСТЕНИТА В ВЫСОКОХРОМИСТОЙ ТРУБНОЙ СТАЛИ

© 2019 г. Д. А. Мирзаев<sup>*a*, \*</sup>, С. А. Созыкин<sup>*a*</sup>, А. Н. Маковецкий<sup>*b*</sup>, А. О. Красноталов<sup>*a*, *b*</sup>, Л. И. Юсупова<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup>Южно-Уральский государственный университет, пр. им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия <sup>b</sup>ПАО "Челябинский трубопрокатный завод", ул. Машиностроителей, 21, Челябинск, 454129 Россия \*e-mail: mirzaevda@susu.ru Поступила в редакцию 06.12.2018 г. После доработки 06.12.2018 г. Принята к публикации 21.01.2019 г.

Разработан аналитический метод дилатометрического определения зависимости количества мартенсита, возникающего при закалочном охлаждении аустенита, в высокохромистой трубной стали. Показатель  $\beta$  в уравнении Койстинена—Марбургера достигает обычного значения 0.0105 при переохлаждении  $\gamma$ -фазы на 60° ниже  $M_{\rm S}$ . Сделан вывод, что на этой стадии образование мартенсита стимулировано выделением карбидов из аустенита при температурах 700—800°С и созданием центров предпочтительного зарождения мартенсита. Но при повышении скорости охлаждения аустенита происходит стабилизация  $\gamma$ -фазы и снижением  $M_{\rm S}$ . Другой вариант стабилизации связан с прерванным мартенситным превращением, отжигом в двухфазном состоянии (200—500°С) с последующим охлаждением, что приводит к ступеньке стабилизации шириной  $\Delta T$  на дилатограмме. Максимальный эффект стабилизации наблюдается после отжига небольшой продолжительности (около 10 мин) вблизи 400°С.

*Ключевые слова:* стабилизация аустенита, мартенситное превращение, остаточный аустенит, термическая обработка "quenching and partitioning"

**DOI:** 10.1134/S0015323019060081

# введение

Явление стабилизации аустенита, превращающегося в мартенсит при охлаждении, заключается в увеличении его количества или смещении температуры M<sub>s</sub> начала образования мартенсита под влиянием внешних воздействий, таких как приложение сжимающих напряжений [1], пластическая деформация с большими степенями при температурах выше  $M_d$  [1-3], выдержка при температурах выше  $M_{\rm S}$  [4]. Особенно значительный эффект в последнем случае достигается в случае старения ү-фазы (выделения карбидных частиц) [3, 5]. Стабилизация у-фазы наблюдается и вследствие измельчения зерна у-фазы [3, 6]. Наоборот, аустенитизация сталей при высоких температурах может приводить к повышению мартенситной точки несмотря на обогащение у-фазы углеродом, хромом и другими элементами, понижающими точку  $M_{\rm S}$ , в результате более сильного эффекта от увеличения размера зерна, рост которого при более низких температурах сдерживали

расположенные на границах частицы карбидов [4, 5]. Две группы исследователей: Малышев с сотр. [7, 8] и Блантер и Серебренникова [9, 10] обнаружили действие чрезвычайно сильного механизма стабилизации ү-фазы хромоникелевых сталей. Он проявляется после обратного α-γ-превращения в ходе нагрева исходного мартенсита, выдержки фазонаклепанного аустенита различной продолжительности при температурах устойчивости у-фазы и последующего охлаждения с фиксированием температуры  $M_{\rm S}$ . Оказалось, что снижение  $M_{\rm S}$  зависит от температуры и длительности выдержки. Но проявляется и зависимость  $M_{\rm S}$  от содержания углерода, причем у стали с очень низкой концентрацией углерода эффект стабилизации вообще отсутствует.

Стабилизацию аустенита в хромоникелевых сталях после нагрева и выдержки двухфазных образцов, содержащих аустенит и мартенсит, состояние ( $\alpha + \gamma$ ), по-видимому, впервые обнаружил и исследовал Беляков [11]. Он установил, что ста-

билизация в этом случае, вероятно, обусловлена диффузией углерода из решетки мартенсита в аустенит, что приводит к увеличению концентрации углерода в у-фазе и как следствие повышению ее устойчивости. Этот эффект металловеды начали использовать для повышения количества устойчивого при отрицательных температурах остаточного аустенита с целью повысить ударную вязкость, например, трубных сталей при -60°С.

Соответствующая термообработка, при которой закалочное охлаждение стали прекращают при некоторой температуре Т<sub>1</sub>, расположенной между  $M_{\rm S}$  и  $M_{\rm f}$ , а затем нагревают и выдерживают при температуре выше  $M_{\rm S}$ , вызывая стабилизацию, а затем охлаждают до  $T_1$  и ниже. Далее определяют температуру T<sub>2</sub> возобновления мартенситного превращения. Разность между T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub>  $(\Delta T)$  характеризирует величину эффекта стабилизации. Такой вариант термической обработки называют "Ouenching and Partitioning" [12]. Особенно интересно провести подобное исследование для мартенситной высокохромистой трубной стали, которая помимо сочетания высокой прочности и коррозионной стойкости должна обладать значительной ударной вязкостью при -60°C, а в этом отношении эффект стабилизации аустенита может дать полезный результат. Целью исследования является решение вопроса о том, насколько значительно проявляется стабилизация аустенита по отношению к мартенситному превращению на примере трубной стали 15Х13Н2 (табл. 1), которую начинает использовать ПАО "ЧТПЗ" для изготовления обсадных труб.

# МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование стабилизации проводили на цилиндрических образцах диаметром 3.9 мм и длиной 50 мм с помощью дилатометра "Linseis" L 76/1600. В нем образцы нагревали со средней скоростью 30 К/мин до 930°С, выдерживали 15 мин, а затем охлаждали со средней скоростью 20 К/мин. Линия нагрева в области низких и средних температур близка к прямой, но выше 500°С проявляется отклонение от линейности, заканчивающееся резким спадом в районе 750-800°C, что обусловлено образованием аустенита (рис. 1). Линия охлаждения весьма близка к прямой. Поскольку сталь содержит 2% никеля, то устойчивость ү-фазы по отношению к распаду по первой ступени оказалась очень высокой. Фактически для всех образцов фиксируется только мартенситная точка, расположенная в районе 325-330°С.

Таблица 1. Химический состав опытной стали 15Х13Н2 в мас. %

С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Cu	Mo
0.14	0.52	0.28	0.012	0.002	12.45	2.26	0.15	0.1

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанный авторами метод математической обработки дилатограмм рассмотрим на примере нагрева и охлаждения без стабилизирующей промежуточной выдержки (рис. 1).

Тепловое расширение твердых тел описывается уравнением

$$l_T = l_0 + \alpha l_0 \Delta T, \tag{1}$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплового расширения,  $l_0$  – начальная длина образца, а  $\Delta T$  – изменение температуры. Однако у дилатометров имеется механизм искусственного регулирования до нуля величины  $l_T$  при условно начальной температуре за счет изменения первого слагаемого в (1). Дилатограмма на рис. 1 записана в условиях, когда при 30°С  $l_T^{\alpha} = 0$ . Для относительного удлинения  $\Delta l_T$ образца с полностью мартенситной или аустенит-

ной структурой можно записать

$$\Delta l_T^{\alpha} = \Delta l_2^{\alpha} - \alpha_m (M_8 - T) l_0; \qquad (2a)$$

$$\Delta l_T^{\gamma} = \Delta l_1^{\gamma} - \alpha_a (M_{\rm S} - T) l_0. \tag{26}$$

Величина  $\Delta I_2^{\alpha} = 161.1$  мкм и аналогичная ей  $\Delta l_1^{\gamma} = -117.1$  мкм представляют ординаты точек 2 и 1 дилатометрических линий нагрева и охлаждения при  $T = M_{\rm S} = 328^{\circ}{\rm C}$ . Кривая охлаждения до *M*<sub>s</sub> близка к прямой. Ее изгиб вверх, усиливающийся в начале с понижением температуры, обусловлен образованием мартенсита, который обла-

-200100 200 300 400 500 600 700 800 900 T, °C

Рис. 1. Дилатограмма образца стали 15Х12Н2 после нагрева до 930°С и охлаждения.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 120 Nº 8 2019



№ п/п	T, °C	$(M_{\rm s}-T),^{\rm o}{\rm C}$	$\Delta l_T,$ мкм	f <sup>α</sup> — объемная доля мартенсита	$\beta = -\frac{\ln(1 - f^a)}{M_{\rm S} - T}$
1	328	0	-121.1	0.000	_
2	320	8	-123.02	0.019	0.0024
3	310	18	-120.70	0.059	0.0034
4	300	28	-112.90	0.118	0.0045
5	280	48	-90.37	0.253	0.0061
6	260	68	-52.76	0.433	0.0083
7	240	88	-20.75	0.586	0.0100
8	220	108	-3.66	0.685	0.0107
9	200	128	5.50	0.755	0.0110
10	180	148	7.79	0.801	0.0109
11	160	168	7.35	0.837	0.0108
12	140	188	4.44	0.864	0.0106
13	120	208	-0.09	0.886	0.0104
14	100	228	-5.84	0.903	0.0102
15	80	248	-12.26	0.918	0.0101
16	60	268	-18.80	0.932	0.0100
17	40	288	-25.27	0.946	0.0101

Таблица 2. Расчеты количества мартенсита и коэффициента Койстинена-Марбургера

дает большим удельным объемом, но меньшим коэффициентом линейного теплового расширения, чем аустенит. Различие ординат  $\Delta l_1^{\alpha} = -117.1$  мкм и  $\Delta l_2^{\alpha} = 161.1$  мкм точек *1* и *2* на линиях нагрева и охлаждения отражает оба эффекта, тогда как разные наклоны линий обусловлены различной величиной  $\alpha$  для мартенсита и аустенита. Рассчитав коэффициенты наклона прямых вблизи точек *1* и *2*, и учтя, что длина образца  $l_0 = 49.8$  мм, найдем коэффициенты теплового расширения: для мартенсита  $\alpha_m = 11.2 \times 10^{-6} \frac{1}{K}$  и аустенита  $\alpha_a = 18.34 \times 10^{-6} \frac{1}{K}$ . Ниже температуры  $M_{\rm S}$  сталь находится в двухфазном состоянии; будем считать, что удлинение от мартенсита и аустенита суммируются независимо, т.е.

$$\Delta l_T = (\Delta l_1^{\gamma} - \alpha_a l_0 (M_{\rm S} - T)) f^{\gamma} + + (\Delta l_2^{\alpha} - \alpha_m l_0 (M_{\rm S} - T)) f^{\alpha},$$
(3)

где  $f^{\alpha}$  и  $f^{\gamma}$  – соответственно объемные доли мартенсита и аустенита для произвольной температуры *T*. Поскольку  $f^{\gamma} = 1 - f^{\alpha}$ , то далее получим

$$\Delta l_T = (\Delta l_1^{\gamma} - \alpha_a l_0 (M_{\rm S} - T)) + f^{\alpha} \times \\ \times \left[ \left( \Delta l_2^{\alpha} - \Delta l_1^{\gamma} \right) + \left( -\alpha_m + \alpha_a \right) (M_{\rm S} - T) l_0 \right].$$
(3.1)

Очевидно, что при  $f^{\alpha} = 0$  уравнение (3.1) определяет нижнюю прямую дилатограммы и ее линейное продолжение в область температур ниже  $M_{\rm S}$ .

В случае  $f^{\alpha} = 1$  это уравнение принимает вид (2а) и определяет линейный участок верхней кри-

вой при  $T \le M_{\rm S}$ . На основе выражения (3.1) можно разработать простой метод дилатометрического определения объемной доли мартенсита  $f_{\alpha}$  и ее температурной зависимости:

$$f^{\alpha} = \frac{\Delta l_T - \Delta l_1^{\gamma} + \alpha_a l_0 (M_{\rm S} - T)}{\Delta l_2^{\alpha} - \Delta l_1^{\gamma} + (\alpha_a - \alpha_m) l_0 (M_{\rm S} - T)},\tag{4}$$

где  $l_T$  — ордината точек дилатометрической кривой охлаждения (закалки) при  $T \le M_S$ . Все величины, входящие в уравнение (4), могут быть надежно определены на основе общей кривой нагрева и последующего охлаждения. После подстановки найденных значений в выражение (4) получим про-

стую формулу для определения  $f^{\alpha}$ :

$$f^{\alpha} = \frac{\Delta l_T + 117.1 + 0.9133(M_{\rm S} - T)}{278.2 + 0.3556(M_{\rm S} - T)}.$$
 (5)

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Наблюдается плавное нарастание доли мартенсита по мере снижения температуры. Для многих углеродистых и легированных сталей зависимость  $f^{\alpha}$  от температуры подчиняется уравнению Койстинена–Марбургера [13]:

$$f^{\alpha} = 1 - e^{-\beta(M_{\rm S} - T)},\tag{6}$$

причем параметр  $\beta$  имеет величину 0.01–0.012 [13]. Приведенное вверху последнего столбца табл. 2 выражение для  $\beta$  позволяет определить его значе-

ние при различных T и  $f^{\alpha}$ . При температурах ниже 240°С величина  $\beta$  действительно лежит в указанных пределах. Однако в интервале температур



Рис. 2. Влияние скорости охлаждения на мартенситную точку стали 15Х13Н2.

320—260°С проявляется непрерывное повышение величины  $\beta$  от 0.0024 до 0.0083. Повторение записи дилатограммы и новый расчет подтвердили эту закономерность. Дело, вероятно, в том, что в условиях замедленного охлаждения из  $\gamma$ -фазы выделяются частицы карбидов, так что окружающие их участки  $\gamma$ -фазы, теряя хром и углерод, оказываются предпочтительными для зарождения мартенсита [11]. Иначе говоря,  $M_{\rm S} = 328$ °С не является истинной мартенситной точкой.

#### ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА ПОЛОЖЕНИЕ *M*<sub>s</sub>

С использованием дилатометров одной фирмы "Linseis", но разных моделей L78 "P.I.T.A." и L76/1600, которые обеспечивают дополняющие друг друга интервалы скоростей охлаждения, было исследовано влияние скорости охлаждения от 930°С на положение  $M_{\rm S}$  (см. рис. 2). При повышении скорости охлаждения с 4.5 до 60 К/мин мартенситная точка понижается до 267°С. Наблюдается линейная зависимость точки  $M_{\rm S}$  от логарифма скорости охлаждения:

$$M_{\rm S} = 365.2 - 23.8 \ln V_{\rm oxn} (^{\circ}{\rm C/M}{\rm M}{\rm H}), ^{\circ}{\rm C}.$$

Несомненно, что по мере увеличения скорости охлаждения проявляется стабилизация аустенита, обусловленная предположительно устранением карбидных выделений, создающих рядом с собой участки  $\gamma$ -фазы, обладающие повышенной точкой  $M_{\rm S}$ .

# СТАБИЛИЗАЦИЯ АУСТЕНИТА, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ОСТАНОВКОЙ ОХЛАЖДЕНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ, ОТЖИГОМ И ПРОДОЛЖЕНИЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ

Одинаковый для всех образцов режим термообработки заключался в нагреве образцов до 930°C со скоростью 30°С/мин, выдержке 15 мин, охлаждении со средней скоростью 20 К/мин до  $T_1 = 250^{\circ}$ С и остановке на 3 мин. Согласно табл. 2, в образце должно возникнуть 47% мартенсита. Затем образцы последовательно нагревали и выдерживали различное время при 250, 400 или 500°C с последующим охлаждением до 250°С, а затем ниже. Во всех случаях мартенситное превращение (МП) не возобновляется по достижению 250°С. Требуется дополнительно понизить температуру до  $T_2$ , так, что возникает температурный интервал шириной  $\Delta T = T_1 - T_2$ , в котором мартенсит не образуется (рис. 3). Величина  $\Delta T$  зависит от температуры выдержки и ее длительности (рис. 4). Интересно, что выдержка при 250°С характеризуется



**Рис. 3.** Дилатограммы образцов с площадкой стабилизации после нагрева до 930°С, выдержки 15 мин, охлаждения до 250°С, остановки на 3 мин: а – продолжении выдержки при 250°С в течение 20 мин и охлаждения до 30°С; б – нагрева до 500°С, выдержки 15 мин и охлаждения до 30°С.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 120 № 8 2019



**Рис. 4.** Зависимость температурного интервала стабилизации аустенита от длительности отжига при различных температурах.

относительно небольшим интервалом стабилизации  $\Delta T$ , но после его прохождения дилатограмма охлаждения пересекает кривую нагрева и при комнатной температуре располагается выше. Выдержка в течение 15 мин при 500°С вызывает значительно большее снижение  $M_{\rm S}$  (рис. 36). Можно предположить, что стабилизация аустенита связана с переносом углерода из мартенсита в аустенит, а последующее ускорение МП в ходе охлаждения от 250°С обусловлено снятием сжимающих напряжений в аустените вследствие выделений карбидов из мартенсита.

Зависимость величины  $\Delta T$  от длительности выдержки при 250, 400 и 500°С представлена на рис. 4. Ее анализ позволил заключить, что 1) степень стабилизации достигает максимальных величин при температуре выдержки вблизи 400°С; 2) максимум  $\Delta T$  при 400 и 500°С достигается при относительно малых выдержках порядка времени миграции углерода из рейки пакетного мартенсита на границу, где расположены прослойки остаточного аустенита. При больших временах выдержки проявляется отпуск мартенсита так, что реализуется альтернативный вариант выхода углерода на дислокации и в карбидные частицы, что ослабляет эффект стабилизации аустенита.

#### выводы

1. Разработан аналитический метод определения температурной зависимости количества мартенсита по дилатометрическим линиям нагрева и охлаждения закаливаемых образцов.

2. Для стали 15Х13Н2 установлен эффект стабилизации аустенита по отношению к МП, обусловленный увеличением скорости охлаждения аустенита. 3. В рассматриваемой стали проявляется и другой вид стабилизации γ-фазы, обусловленный прерванным МП, отжигом в двухфазном состоянии с последующим охлаждением до комнатной температуры.

4. В этом случае максимальная стабилизация наблюдается при температуре вблизи 400°С при относительно небольших выдержках ~10 минут.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Изд-во Альянс, 2011. 650 с.
- 2. Джасвон М.А. Проблема зарождения при мартенситном превращении. Фазовые превращения в стали. М.: Металлургиздат, 1961. С. 107–122.
- Hornbogen E. Bemerkungen zur Martensittemperatur von Eisenlegirungen // Arch. Eisenhuttenwesen. 1972. V. 43. № 4. S. 307–313.
- 4. Богачева Г.Н., Садовский В.Д. О стабилизации аустенита по отношению к мартенситному превращению // Доклады АН СССР. Металлургия и топливо. 1952. Т. LXXXIII. № 4. С. 569–572.
- 5. Журавлев Л.Г., Штейнберг М.М., Пейсахов Ю.Б. Стабилизация аустенита в сплавах с изотермической и атермической кинетикой мартенситного превращения // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1976. № 4. С. 136–140.
- 6. Гайдуков М.Г., Садовский В.Д. К вопросу о влиянии величины зерна на мартенситное превращение в стали // ДАН АН СССР. 1954. Т. 96. № 1. С. 67–68.
- Малышев К.А., Бородина Н.А., Мирмельштейн В.А. Стабилизация аустенита при температурах выше интервала мартенситного превращения // ФММ. 1956. Т. 11. Вып. 2. С. 277–283.
- Малышев К.А., Бутакова Э.Д. Магнитометрическое исследование стабилизации аустенита в сплавах // ФММ. 1970. Т. 30. Вып. 3. С. 602–605.
- 9. *Блантер М.Е., Серебренникова Б.Г.* О природе термической стабилизации аустенита // Металловедение и термич. обр. металлов. 1972. № 2. С. 7–9.
- Блантер М.Е., Серебренникова Б.Г. К вопросу о природе термической стабилизации аустенита / Диффузия, фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов. Научн. Труды Всесоюзн. Заочного машиностр. инсти-та. Том 1. М.: ВЗМИ, 1973. С. 39–46.
- 11. Беляков Л.Н., Козловская В.И. Остаточный аустенит в мартенситных нержавеющих сталях // Металловедение и термич. обр. металлов. 1965. № 2. С. 52–54.
- Speer J., Matlock D.K., De Cooman B.C., Schroth J.G. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation //Acta Mater. 2003. V. 51. P. 2611–2622.
- 13. *Koistinen D.P., Marburger R.E.* A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels // Acta Metal. 1959. V. 7. № 1. P. 59–60.