

## ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК СТАЛИ 13X11H2B2MФ

**Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, С.А. Созыкин, А.С. Воробьева**

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация*

*E-mail: mizaevda@susu.ru*

При скоростях нагрева и охлаждения до 30 °С/мин записаны дилатogramмы для различных режимов термической обработки высокопрочной мартенситной стали 13X11H2B2MФ и определены её важнейшие критические точки. При малых скоростях нагрева температура образования аустенита  $A_{C1}$  составляет 750 °С, однако её положение зависит от скорости нагрева и однородности состава образцов по объёму и может достигать 810 °С. Показано, что существенное влияние на мартенситную точку исследуемой стали оказывает температура начала охлаждения, длительность выдержки и наличие температурных остановок, если они сопровождаются выделением из аустенита карбидных частиц. Вторым использованным в исследовании методом измерения  $A_{C1}$  основан на анализе графика зависимости твёрдости образцов закалённой стали от температуры отпуска при фиксированной длительности отпуска (2 ч). Пока температура выдержки не превысит  $A_{C1}$ , в образцах проходят процессы, приводящие к снижению твердости. Однако как только повышаемая температура переходит через критическую точку, наряду с отпуском сохранившегося мартенсита начинается образование кристаллов аустенита, что после резкого охлаждения в воде вновь приводит к повышению твёрдости. Поэтому минимум твёрдости соответствует температуре  $A_{C1}$ . Этот метод дал такой же результат, что и дилатометрия,  $A_{C1} = 750$  °С.

*Ключевые слова: мартенситное превращение; дилатометрическое исследование; механические свойства; сталь 13X11H2B2MФ.*

### Введение

Сталь 13X11H2B2MФ разработана как высоколегированная хромистая жаропрочная сталь мартенситного класса для температур эксплуатации до 600 °С [1]. Однако конструкторы, обратив внимание на повышенное сопротивление коррозии, хладостойкость и значительную ударную вязкость при отрицательных температурах, начали применять эту сталь для ответственных деталей нефтяных насосов, вентилях и других запорных устройств нефтепроводов. Эти детали имеют разную массу, поэтому для них скорость охлаждения после обычно применяемого после закалки высокого отпуска изменяется в довольно широких пределах. При замедленном охлаждении массивных деталей может возникнуть обратимая отпускная хрупкость [2, 3], усиленная выделениями карбидной фазы. С этим явлением столкнулась, по-видимому, фирма «Конор», производящая подобную продукцию. В этом случае необходимо разработать специальный режим термической обработки стали 13X11H2B2MФ. Но уже на первых шагах исследования в этом направлении возникли проблемы, обусловленные отсутствием в литературе [4] полной информации о критических точках этой стали. Поэтому в данной работе методом дилатометрии исследованы критические точки и их смещение при изменении скоростей охлаждения и нагрева в относительно больших пределах. Существенное влияние на мартенситную точку оказывает температура начала охлаждения, длительность выдержки и наличие температурных остановок, если они сопровождаются выделением из аустенита карбидных частиц.

### Материал и методика эксперимента

Дилатометрические образцы длиной 25 мм и диаметром 4 мм были выточены из заготовок, отрезанных от поковки, которая находилась в состоянии закалки от 1000 °С на воздухе. Химический состав стали приведен в табл. 1.

Содержание легирующих элементов в стали 13X11H2B2MФ (масс. %)

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	V	W	Cu
0,144	0,60	0,23	0,005	0,005	10,8	1,50	0,37	0,29	1,86	0,13

Эксперименты проводились в лаборатории физических исследований Южно-Уральского государственного университета на дилатометре L76/1600 фирмы «Linseis», обеспечивающем нагрев и охлаждение со скоростью до 30 °С/мин. Были опробованы несколько режимов нагрева и охлаждения стали 13X11H2B2MФ (табл. 2) для того, чтобы установить положение основных критических точек:  $A_{C1}$  – температуры начала образования аустенита ( $\gamma$ -фазы) при нагреве,  $A_{r1}$  – температуры начала выделения  $\alpha$ -фазы при охлаждении,  $B_s$  – температуры начала превращения аустенита в бейнит;  $M_s$  – температуры начала превращения аустенита в мартенсит.

Таблица 2

Критические точки стали 13X11H2B2MФ для некоторых режимов термообработки (°С)

№	Режимы термической обработки	$A_{C1}$	$A_{r1}$	$B_s$	$M_s$
1	Нагрев до 980 °С ( $V_{нагр} = 20$ °С/мин), выдержка 30 мин и охлаждение ( $V_{охл} = 10$ °С/мин).	810	–	–	326
2	Повторный нагрев образца №8 до 950 °С ( $V_{нагр} = 30$ °С/мин), выдержка 30 мин., и охлаждение ( $V_{охл} = 5$ °С/мин).	760	720	–	430
3	Нагрев до 850 °С ( $V_{нагр} = 20$ °С/мин), выдержка 1 час, охлаждение ( $V_{охл} = 10$ °С/ мин)	755	–	–	337
4	Нагрев до 850 °С ( $V_{нагр} = 5$ °С/мин), выдержка 30 мин., охлаждение ( $V_{охл} = 30$ °С/ мин).	750	740	470	400
5	Нагрев до 820 °С ( $V_{нагр} = 5$ °С/мин), выдержка 2 час, охлаждение ( $V_{охл} = 5$ °С/ мин.).	750	746	–	440
6	Нагрев до 820 °С ( $V_{нагр} = 20$ °С/мин), охлаждение на 720 °С, выдержка 1 час и последующее охлаждение, ( $V_{охл} = 5$ °С/ мин)	748	–	–	403
7	Нагрев до 820 °С ( $V_{нагр} = 20$ °С/мин), охлаждение на 720 °С ( $V_{охл} = 5$ °С/ мин), выдержка 2 час, охлаждение ( $V_{охл} = 10$ °С/ мин)	743	610		400
8	Нагрев до 820 °С ( $V_{нагр} = 20$ °С/мин), выдержка 30 мин, охлаждение на 720 ( $V_{охл} = 5$ °С/ мин), выдержка 1 час и последующее охлаждение ( $V_{охл} = 10$ °С/ мин)	750	–		406

## Результаты

Дилатограммы образцов, термообработанных по различным режимам, приведенным в табл. 2, представлены на рис. 1. Рассмотрим в качестве примера одну из них, соответствующую режиму № 1. Восходящая почти прямая линия в основном отражает тепловое расширение образца с исходной мартенситной структурой и слабо тетрагональной объемноцентрированной атомной решёткой ( $\alpha$ -фаза). Начиная с 810 °С, наблюдается изгиб этой линии вниз, что обусловлено образованием новой фазы – аустенита, которая имеет более плотноупакованную, чем  $\alpha$ -фаза, гранецентрированную кубическую атомную решётку, а потому и меньший удельный объем. Образование  $\alpha$ -фазы отражается на дилатограмме уменьшением длины образца между 810 и 860 °С. При дальнейшем повышении температуры удлинение вновь возрастает почти по прямой, но её наклон заметно больше, чем для исходной, поскольку коэффициент теплового расширения аустенита выше, чем у  $\alpha$ -фазы. Тридцатиминутная выдержка при 980 °С неожиданно вызвала небольшое удлинение образца, т. е. смещение точки вверх. Поскольку на образец не действуют растягивающие усилия и, следовательно, проявление ползучести невозможно, то причиной удлинения, видимо, является увеличение объема образца вследствие растворения в нем азота и кислорода из атмосферы при выдержке. Для этого же режима термообработки наблюдалось самое высокое значение температуры  $A_{C1}$ , что обусловлено иными причинами.

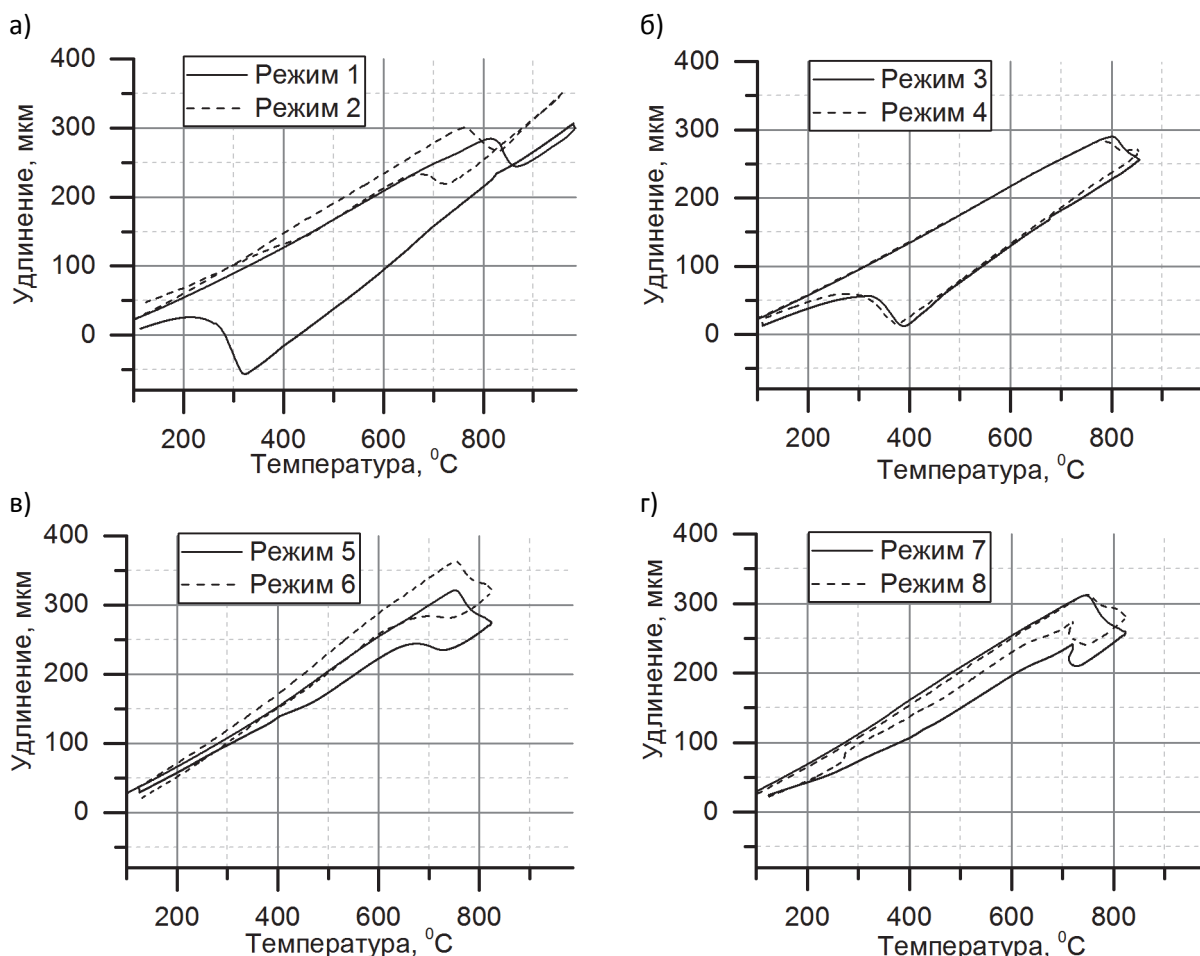


Рис. 1. Дилатогаммы, соответствующие режимам термической обработки в табл. 2: а) режимы 1 и 2; б) режимы 3 и 4; в) режимы 5 и 6; г) режимы 7 и 8

В двухфазной области ( $\gamma+\alpha$ ) диаграммы состояний равновесная концентрация хрома в аустените меньше, чем в  $\alpha$ -фазе, поэтому для зарождения аустенита необходимы не только флуктуации энергии для образования межфазной границы, но и флуктуации состава. Поэтому скорость образования аустенита уменьшается при увеличении степени гомогенности по составу сплава. Режим 1, по которому отсутствуют выдержки, приводящие к выделению карбидов хрома и железа, создающих в стали химическую неоднородность, должен приводить к невысокой скорости образования  $\gamma$ -фазы и, как следствие, к значительному повышению точки  $A_{C1}$  при использованных относительно высоких скоростях нагрева ( $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Но если сначала (см. режим 2) провести нагрев образца до  $750\text{ }^\circ\text{C}$  и выдержку с последующим охлаждением, а затем осуществить высокотемпературный нагрев, то  $A_{C1}$  снижается до  $760\text{ }^\circ\text{C}$ , и даже появляется точка  $A_{r1}$ , что свидетельствует о малой прокаливаемости стали после термообработки по этому режиму. Мартенситная точка повысилась до  $420\text{ }^\circ\text{C}$ , что также косвенно указывает на низкую концентрацию углерода в  $\gamma$ -фазе. Дилатогаммы обработок по другим режимам, указанным в табл. 2, показали, что точки  $A_{C1}$  находятся при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  или вблизи этой температуры. После нагрева на  $820\text{ }^\circ\text{C}$  и выдержки 30 мин (режим 4) или 2 ч (режим 5) образовавшийся аустенит не обладает заметной устойчивостью. При его охлаждении со скоростью  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  проявляются критические точки начала образования феррита  $A_{r1}$  ( $740\text{--}746\text{ }^\circ\text{C}$ ), а  $M_s$  составляют  $400\text{--}440\text{ }^\circ\text{C}$ , и в этих случаях можно констатировать очень низкое содержание углерода в аустените, особенно для режима 5. Интересные результаты были получены для режимов № 6 и 7, когда образцы нагревали до  $820\text{ }^\circ\text{C}$ , а затем охлаждали, переходя на изотерму  $720\text{ }^\circ\text{C}$ , выдерживали 1 или 2 часа соответственно и окончательно охлаждали (рис. 1, г). Участок выдержки при  $720\text{ }^\circ\text{C}$  на дилатогамме не вертикальный, а имеет серпообразный вид. Это означает, что при рассматриваемой температуре развивается ус-

коряющееся во времени  $\gamma$ - $\alpha$  превращение, которое сопровождается интенсивным выделением тепла. Переход к охлаждению по завершении выдержки сначала останавливает превращение, из-за чего на дилатограмме появляется острый угол, но затем оно возобновляется и продолжается примерно до 600 °С. Определить критическую точку  $A_{C1}$  можно иначе, используя зависимость твердости закаленной стали от температуры при фиксированной длительности отпуска (2 часа). Охлаждение образцов после отпуска производилось в воде. На рис. 2 представлен график такой зависимости для довольно широкого интервала температур отпуска. Важно понимать, что, пока температура выдержки не превысит критическую точку  $A_{C1}$ , в образцах будет происходить именно отпуск закаленной стали: выделение из мартенсита частиц карбида  $Fe_3C$  при низких температурах или  $(Fe,Cr)_{23}C_6$  выше 500 °С, их коагуляция, аннигиляция дислокаций, образование субзерненной структуры и другие процессы [5], приводящие к снижению твердости. Однако как только повышаемая температура переходит через критическую точку, наряду с отпуском сохранившегося мартенсита начинается образование кристаллов аустенита, которое растягивается на широкий интервал температур, захватывающий двухфазную ( $\alpha$ + $\gamma$ ) или трехфазную ( $\alpha$ + $\gamma$ +карбид) области диаграммы фазового состояния. Образовавшиеся первыми участки аустенита имеют, как правило, повышенную по сравнению с марочной концентрацию углерода, но пониженное содержание хрома. Последующее быстрое охлаждение образца в воде приводит к превращению возникших участков  $\gamma$ -фазы в мартенсит, что резко увеличивает их твердость и среднюю твердость стали. Поэтому появление аустенита изменит характер хода кривой твердости: от убывания по мере возрастания температуры отпуска к возрастанию. Именно такой характер изменения твердости и наблюдается на рис. 2.

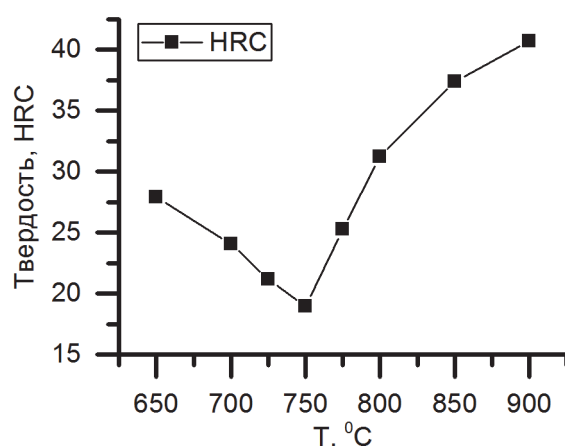


Рис. 2. Изменение твердости стали в зависимости от температуры отпуска

Минимум кривой должен располагаться вблизи  $A_{C1}$ , точнее чуть выше этой точки. Данные, представленные на рис. 2, также свидетельствуют о том, что точка  $A_{C1}$  близка к 750 °С.

Если партию ещё холодных образцов поместить на подину разогретой до 750 °С печи и выдержать различное время, а затем по завершению выдержки для каждого образца охладить их в воде, то можно установить изменение твердости в ходе изотермической выдержки (рис. 3). В начальный период выдержки (10–15 мин) наблюдается резкое снижение твердости от уровня твердости закаленной стали (~ 43 HRC) до 27 HRC. Затем темп снижения уменьшается (на рис. 3 не показано), а после часовой выдержке наблюдается минимум твердости (18,1 HRC). В ходе дальнейшей изотермической выдержки при температуре 750 °С наблюдается небольшое, но непрерывное во времени повышение твердости, которое несомненно обусловлено образованием «изотермического аустенита», количество которого возрастает во времени. Собственно, этот процесс отражает и дилатограмма режима № 8, на которой отчетливо видно сокращение длины образца в ходе изотермической выдержке при 750 °С, так как аустенит имеет меньший удельный объем, нежели  $\alpha$ -фаза. Наличие изотермического процесса образования  $\gamma$ -фазы должно приводить к повышению температуры образования аустенита по мере увеличения скорости нагрева. Следует отметить, что у высокохромистых сталей распад аустенита при температурах ниже  $A_{T1}$  также обладает изотермической кинетикой [6].

А. Кульмбург [7] для коррозионно-стойких сталей, содержащих более 11 % хрома, углерод, никель, молибден и марганец, предложил эмпирическую формулу:

$$A_{C1} = 765 - 30,2[C] - 19,5[Mn] + 134[Si] - 67[Ni] + 20,5[Mo] - 64[V], \quad (1)$$

где прямые скобки обозначают содержание соответствующего элемента в % по массе. Автор не привел данных о воздействии добавок вольфрама на  $A_{C1}$ , поэтому мы приближенно приняли, что действие молибдена и вольфрама одинаково. Тогда для исследуемой стали, состав которой приведен в табл. 1, расчет по (1) дает  $A_{C1} \approx 740$  °С, что близко к полученному нами значению  $A_{C1}=750$  °С. Для определения мартенситной точки высокохромистых сталей А. Кульмбург приводит другую формулу:

$$M_S = 492 - 12,5[C] - 65,5[Mn] - 10[Cr] - 29[Ni], \quad (2)$$

согласно которой значение  $M_S$  для рассматриваемой стали равно 307 °С при условии, что все легирующие элементы находятся в растворе. В действительности, молибден и хром образуют труднорастворимые карбиды, которые не полностью переходят в раствор даже при температуре 980 °С. Вероятно, поэтому минимальное значение  $M_S = 326$  °С среди наблюдавшихся после различных обработок (табл. 2) несколько отличается от рассчитанного по (2).

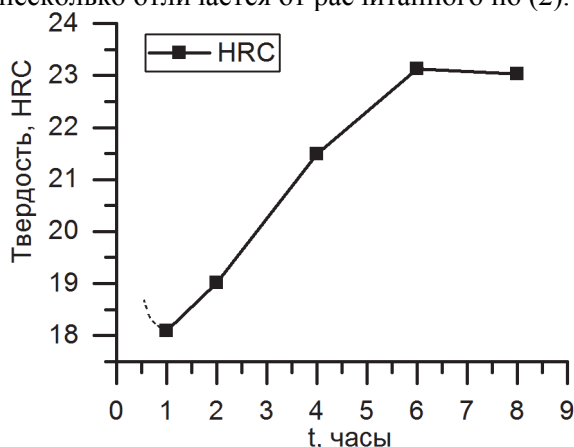


Рис. 3. Изменение твёрдости закаленных от 1000 °С образцов стали в зависимости от длительности отпуска при 750 °С

### Заключение

Подводя итоги настоящей работы, отметим основные полученные результаты:

1. Критическая точка  $A_{C1}$  стали 13X11H2B2MФ в условиях медленного нагрева составляет 750 °С.

2. При температуре 750 °С и выше обнаружено развивающееся во времени (изотермическое) образование аустенита, что является кинетической причиной повышения  $A_{C1}$  при увеличении скорости нагрева.

3. Особенно значительное повышение наблюдается в том случае, если перед её измерением устранить неоднородности распределения концентраций растворённых элементов: провести гомогенизирующий нагрев и выдержку при 950–1000 °С, закалку, а потом в эксперименте нагревать образец выше  $A_{C1}$  без промежуточных остановок со скоростями 20–30 °С/мин и выше.

*Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 16-19-10252.*

### Литература

1. Масленков, С.Б. Жаропрочные стали и сплавы. Справочник. / С.Б. Масленков – М.: Металлургия. – 1983. – 192 с.
2. Химушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин – М: Metallurgizdat, 1967. – 798 с.
3. Снижение порога хладноломкости реакторной высокохромистой стали MANET-II / И.И. Косицина, В.В. Сагарадзе, Ю.Н. Зуев, А. Перуха // ФММ. – 1998. – Т. 86. – Вып. 2. – С. 132–138.
4. Марочник сталей и сплавов / В.Г.Сорокин, А.В. Волосникова, С.А.Вяткин и др. – М.: Машиностроение, 1989. – 639 с.
5. Бернштейн, М.Л. Отпуск стали / М. Л. Бернштейн, Л. М. Капуткина, С. Д. Прокошкин. – М.: МИСИС, 1997. – 335 с.

6. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита. III. Бейнитное превращение в сплаве Fe-9% Cr / Д.А. Мирзаев, К. Ю. Окишев, В. М. Счастливец, И. Л. Яковлева // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 90, № 6. – С. 72–82.

7. Kulmburg A. Contribution to the calculation of the transformation behaviour of steel / A. Kulmburg // Computers in Materials Technology: Proceedings of an International Conference. – Pergamon, 1981. – P. 61–67.

Поступила в редакцию 24 мая 2017 г.

Bulletin of the South Ural State University  
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"  
2017, vol. 9, no. 3, pp. 66–71

DOI: 10.14529/mmph170309

## DILATOMETRIC STUDY OF CRITICAL POINTS OF 13KH11N2V2MF STEEL

D.A. Mirzaev, A.A. Mirzoev, S.A. Sozykin, A.S. Vorob'eva  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation  
E-mail: mizaevda@susu.ru

At the heating and cooling rates up to 30 °C/min, dilatograms for different heat treatment regimes for high-strength martensitic 13X11N2V2MF steel are recorded, and its critical points are determined. At low heating rates, the temperature of formation of austenite  $A_{C1}$  is 750 °C, but its position depends on the heating rate and uniformity of the sample composition in volume, and can reach 810 °C. It is shown that the temperature of the beginning of cooling, the duration of soaking and the presence of temperature stops, if they are accompanied by the release of carbide particles from the austenite, have a significant effect on the martensitic point of the steel under study. The second method of measurement  $A_{C1}$  used in the study is based on the analysis of the dependence of the hardness of hardened steel samples on the tempering temperature for a fixed duration of tempering (2 hours). As long as the holding temperature does not exceed  $A_{C1}$ , processes lead to a decrease in hardness in the samples. However, once the elevated temperature passes through the critical point, along with the tempering of the preserved martensite, the formation of austenite crystals begins, which, after abrupt cooling in water, again leads to an increase in hardness. Therefore, the minimum hardness corresponds to the temperature of  $A_{C1}$ . This method gave the same result:  $A_{C1} = 750$  °C, which is the same as dilatometry.

*Keywords: martensitic transition; dilatometric study; mechanical properties; 13X11N2V2MF steel.*

### References

1. Maslennikov, S.B. *Zharoprochnye stali i splavy. Spravochnik.* (Heat-resistant steels and alloys. Handbook). Moscow, Metallurgiya Publ., 1983, 192 p. (in Russ.).
2. Khimushin F.F. *Nerzhavayushchie stali* (Stainless steels). Moscow, Metallurgizdat Publ., 1967, 798 p. (in Russ.).
3. Kositsina I.I., Sagaradze V.V., Zuev Yu.N., Perukha A. *The Physics of Metals and Metallography*, 1998, Vol. 86, Issue 2, pp. 132–138. (in Russ.).
4. Sorokin V.G., Volosnikova A.V., Vyatkin S.A. *et al. Marochnik staley i splavov* (Database of steels and alloys). Moscow, Mashinostroenie Publ., 1989, 639 p. (In Russ.).
5. Bernshteyn M.L., Kaputkina L.M., Prokoshkin S.D. *Otpusk stali* (Steels tempering). Moscow, MISIS Publ., 1997, 335 p. (in Russ.).
6. Mirzaev D.A., Okishev K.Yu., Schastlivtsev V.M., Yakovleva I.L. Kinetics of the formation of bainite and packet martensite: III. Bainitic transformation in the Fe-9% Cr alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 2000, Vol. 90, no. 6, pp. 593–603.
7. Kulmburg A. Contribution to the calculation of the transformation behaviour of steel. *Computers in Materials Technology: Proceedings of an International Conference*, Pergamon, 1981, pp. 61–67. DOI: 10.1016/B978-0-08-027570-3.50013-5. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080275703500135>

Received May 24, 2017