

**ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ МАРТЕНСИТНОГО
ПЕРЕТВОРЕННЯ В ХРОМИСТИХ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ СТАЛЯХ З
РІЗНИМ ВМІСТОМ ВУГЛЕЦЮ**

Анотація

Актуальність роботи визначається необхідністю забезпечення підвищених експлуатаційних властивостей для корозійностійких хромистих сталей. У більшості галузей, де використовують ці сталі, окрім корозійної стійкості вимагаються також високі механічні властивості, особливо в мартенситних корозійностійких сталях. Тому особливості утворення мартенситної фази та її твердість відіграють в цих сталях важливу роль.

В науковій літературі міститься інформація про вплив вуглецю на мартенситне перетворення, на твердість та структуру мартенситу нелегованих сталей. В той же час, підвищується попит на корозійностійкі сталі з підвищеним рівнем механічних властивостей, в яких мартенситна фракція має визначальну роль. В таких сталях в наслідок присутності легувальних елементів, особливо хрому, кількість і властивості мартенситу залежать від вмісту вуглецю та режиму термічної обробки.

Метою роботи є дослідження особливостей мартенситного перетворення та встановлення впливу режиму гартування на кількість та твердість мартенситу і аустеніту в високохромистих сталях з різним вмістом вуглецю. Отримані результати мають велике значення для моделювання мікроструктури та складу сплаву. У даній роботі досліджуються хромисті сталі з 13% хрому та з різним вмістом вуглецю. Вміст вуглецю становить від 0,0 до 0,7%.

Методи дослідження: Для вирішення поставленої задачі застосовувались сучасні методи досліджень: світлова мікроскопія, дилатометрія та диференціальна, що сканує калориметрія, рентгеноструктурний аналіз, регресійний аналіз

Загальна характеристика наукової роботи: робота складається з вступу, 3 розділів, 5 підрозділів, 6 пунктів висновків, 19 нормативних та наукових цитованих джерел, 2 таблиць, 16 рисунків, загальний обсяг 30 стор.

**КОРОЗІЙНОСТІЙКІ СТАЛІ, ХРОМ, ВУГЛЕЦЬ, ГАРТУВАННЯ
МАРТЕНСИТНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ, АУСТЕНІТ, МАРТЕНСИТ, ТВЕРДІСТЬ.**

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1.УТВОРЕННЯ МАРТЕНСИТУ В КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ СТАЛЯХ.....	5
2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	7
3. ДОСЛІДЖЕННЯ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ В ХРОМИСТИХ СТАЛЯХ ПІД ЧАС ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ.....	9
3.1. Визначення температури відпалу перед гартуванням.....	11
3.2 Визначення режимів гартування.....	15
3.3.Дослідження формування структури після гартування.....	20
3.4.Вимірювання твердості мартенситу	22
3.5. Результати рентгеноструктурного аналізу.....	25
ВИСНОВКИ.....	28
ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА	29

ВСТУП

Корозійностійка сталь характеризується вмістом хрому понад 12,5%, який повинний бути розчинений в аустеніті або фериті. Вміст вуглецю зазвичай не перевищує 1,2%. [1]

На сьогодні корозійностійкі сталі відіграють важливу роль в побуті та в різних галузях промисловості таких, як автомобільна, хімічна, харчова промисловість, електроніка, тощо. У більшості областей, де використовуються ці сталі, окрім корозійної стійкості вимагаються також високі механічні властивості, особливо в мартенситних корозійностійких сталях. Тому особливості утворення мартенситної фази та її твердість відіграють в цих сталях важливу роль.

Структурний клас та основні властивості корозійностійкої сталі залежить від вмісту вуглецю. В науковій літературі в багатьох роботах міститься інформація про вплив кількості вуглецю на температури початку та кінця мартенситного перетворення, на твердість та структура мартенситу стосовно вуглецевих сталей. В той же час, підвищується попит на корозійностійкі сталі з підвищеним рівнем механічних властивостей, в яких мартенситна фракція має визначальну роль. В таких сталях в наслідок присутності легувальних елементів, особливо хрому, кількість і властивості мартенситу залежать від вмісту вуглецю та режиму термічної обробки.

У даній роботі досліджуються хромисті сталі з 13% хрому та з різним вмістом вуглецю. Вміст вуглецю становить від 0,0 до 0,7%. Головною метою цієї роботи є визначення особливостей мартенситного перетворення в високохромистих сталях з різним вмістом вуглецю, встановлення впливу режиму гартування на кількість та твердість мартенситу і аустеніту. Ця оцінка твердості має велике значення для моделювання мікроструктури та сплаву. Для вирішення поставленої задачі застосовувались сучасні методи досліджень: світлова мікроскопія, дилатометрія та диференціальна скануюча калориметрія, рентгеноструктурний аналіз, регресійний аналіз.

1. УТВОРЕННЯ МАРТЕНСИТУ В КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ СТАЛЯХ

Основним легуючим елементом корозійностійких сталей є хром (12-20%). Чим вище вміст хрому в сталі, тим вища його стійкість до корозії. Залежно від структури, що виникає в результаті термічної обробки, корозійностійкі сталі поділяють за класами: аустенітні та аустенітно-мартенситні, феритні, мартенситні та мартенситно-феритні. Крім високої корозійної стійкості на повітрі та у агресивних середовищах наявність мартенситу сприяє підвищенню твердості та інших механічних властивостей. Як правило, такі сталі використовуються для інструментів з підвищеною зносостійкістю, особливо ножів, пружинних елементів та конструкцій в харчовій та хімічній промисловості, які працюють у контакті з агресивними рідинами. Це такі марки сталі як 20X13, 30X13, 36X13, 38X13, 39X13, 40X13, 42X13 тощо [1...3].

Формування мартенситу являє собою бездифузійний процес і відбувається при високих швидкостях охолодження. Мартенситне перетворення може бути викликане як переохолодженням, так і пластичною деформацією. Формування мартенситу може викликати макроскопічно виражені рельєфні викривлення на поверхні полірованих зразків, оскільки утворення мартенситу виникає внаслідок зсувного механізму та кооперативного руху кристалічних ґраток, внаслідок чого вони викривлюються.

Незважаючи на те, що утворюється нова кристалічна структура, атоми все ще поділяють одне і те ж сусідство. Тому існують кристалографічні зв'язки між початковою і мартенситною фазами. У сплавах з залізом вуглець займає октаедричні прогалини в ГЦК-ґратці аустеніту. Коли дифузія вуглецю гальмується під час фазового перетворення, вуглець також залишається поміж вузлів ґратки. Ґратка ОЦК тетрагонально викривлена, оскільки кількість атомів вуглецю в решітці ОЦК перевищує можливість максимальної розчинності. Мартенсит має більший об'єм, ніж аустеніт. Це призводить до високого

стискуючого напруження, що призводить до високої густини дислокацій в мартенситі. Вміст вуглецю впливає на особливості цього перетворення.

Хімічна рушійна сила для утворення мартенситу полягає в зниженні вільної енергії Гіббса в матеріалі [4]. Це означає, що з термодинамічної точки зору різниця в вільній енергії Гіббса між фазами аустеніту та мартенситу повинна досягти критичного ΔG_{min} для перетворення мартенситу. Якщо температура переохолодження нижче M_p , можна досягти ΔG_{min} . Розрізняють утворення атермічного та ізотермічного мартенситу. Ізотермічний мартенсит може утворюватися тільки в метастабільних аустенітних Cr-Ni, Cr-Ni-Mn та Cr-Mn сталях, тобто це не стосується сталей, розглянутих у цій роботі.

У випадку утворення атермічного мартенситу трансформація від аустеніту до мартенситу відбувається спонтанно, як тільки температура стає нижчою від M_p . При досягненні температури M_p утворюється приблизно 1% мартенситу. Для продовження утворення мартенситу за атермічною схемою необхідне подальше переохолодження сталі нижче температури M_p . Після досягнення температури M_k перетворення закінчується. На температуру M_p та M_k впливає хімічний склад сплаву [5].

Через різну температуру та вміст легуючих елементів, в тому числі вуглецю, у сплаві виникають різні мікроструктурні модифікації мартенситу. Існує відмінність між рейковим, пластинчастим та змішаним мартенситом. Рейковий мартенсит, який також називають пакетним, утворюється при більш високих температурах і в доевтектоїдних сталях з незначним вмістом вуглецю. Він переважно зустрічається в нелегованих та низьколегованих сталях з менш ніж $\approx 0.4\%$ C, але також у сплавах заліза з $<25\%$ Ni. Він росте у вигляді пакетів паралельних планок шириною <1 мкм у аустеніті, не залишаючи залишкового аустеніту. Рейки зростають стрімко одна біля одної, доки одна пачка не зустрічається з іншою або з колишньою межею зерна аустеніту. Адаптація між ґратками ГЦК і ОЦК розвивається через дислокації з щільністю до 10^{12} см⁻². При $\approx 0,2\%$ C можна спостерігати легке тетрагональне викривлення (ОЦТ-

гратка) кубічної об'ємноцентрованої гратки завдяки розчиненим атомам вуглецю.

Рейковий мартенсит має високу щільність дислокації та кращу пластичність, ніж пластинчатий мартенсит. Пластинчатий мартенсит утворюється при більш низьких температурах та підвищеному вмісту вуглецю. Мартенситні кристали знаходяться під різними кутами один до одного, а залишки аустеніту зберігаються в проміжках [6]. Такий мартенсит називають пластинчатим, оскільки він росте у вигляді взаємно нахилених пластин. У низьколегованих сталях він спочатку виникає при 0,4% С разом з рейковим мартенситом і, лише починаючи з $\approx 0,8\%C$, утворюється тільки лише пластинчатий мартенсит. Крім того, ця мартенситна форма зустрічається в сплавах заліза з більш ніж 30% Ni після охолодження нижче 0 °С.

Мартенситні пластини розщеплюють зерно аустеніту на все менші площі і, аустеніт стає більш стабільним, тому що виникають внутрішні напруги в результаті збільшення об'єму мартенситу. Окрім дислокацій із зниженням температури, в адаптації беруть участь двійники. Твердість і тетрагональні викривлення зростають з вмістом вуглецю.

Враховуючи існуючі відомості, метою даної роботи є дослідження впливу вуглецю на особливості мартенситного перетворення корозійностійких сталей з підвищеним вмістом хрому

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У даній роботі досліджено 8 корозійностійких сталей з 13% хрому та 0...0,7% вуглецю. Сталі позначались у роботі як сталь xC відповідно до їх концентрації вуглецю. Мікроструктури сталей спочатку були розраховані за допомогою діаграмами Шефлера, а також на потрійній діаграмі Fe-Cr-C, змодельованої програмою Thermo-Calc.

Після цього відповідні температури відпалу та гартування визначали за допомогою світлової мікроскопії, дилатометрії та диференціальної скануючої калориметрії (DSC). DSC - це процес, який використовується для вимірювання

тепла, що вивільнюється або поглинається зразком під час його нагрівання або охолодження. У цьому методі визначаються відмінності теплового потоку між зразком в тиглі та еталонним, коли вони піддаються заздалегідь визначеній програмі зміни температури та часу [7]. Еталоном є порожній тигель. Метою даного методу є визначення температури розчинення карбідів. Зразки нагрівали до 1600°C зі швидкістю $10\text{K} / \text{хв}$, а потім охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю $10\text{K} / \text{хв}$.

Перед гартуванням проводили відпал для забезпечення повного розчинення твердих хромистих карбідів у матриці та зменшення ліквації. Температура відпалу становила 1100°C для сталі 0,1 та 0,2 С, 1150°C для сталі 0,3 та 0,4, 1200°C для сталі 0,5 С, а також 1300°C для сталей 0.6С і 0.7С. Для того, щоб уникнути сильного зневуглецювання, відпал проводили у вакуумованих до $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar кварцових колбах. Це дозволило вирішити проблему зневуглецевлення та збереження хімічного складу зразка.

Температуру початку мартенситного перетворення, як функцію вмісту вуглецю визначали для зразків з 0,1, 0,2, 0,3 та 0,4% вуглецю за допомогою дилатометрії. Збільшення на 0,1% вуглецю в матриці сприяє зниженню температури $M_{\text{с}}$ на $44,7^{\circ}\text{C}$ в сталях Fe-13Cr-xC.

Сталі гартували в різних охолоджувальних середовищах до різних температур для одержання різних фракцій мартенситу для кожної сталі: рідкий азот з температурою -196°C , кріостат для температур від -25°C до -175°C , вода для 20°C , вода з льодом для 0°C , кип'яток для 100°C і кип'яче масло для загартовування при 60°C .

Кількість мартенситу в сталі визначали вимірами магнітної насиченості MSAT. Дослідження включало ряд чотирьох вимірювань, з який бралось середнє арифметичне.

Структурні зміни в сплавах були проаналізовані рентгенівською дифрактометрією. Мартенситні піки поступово замінювались піками аустеніту, при збільшенні концентрації вуглецю. Крім того, визначали параметри решітки аустеніту та мартенситу.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ В ХРОМИСТИХ СТАЛЯХ ПІД ЧАС ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

Для досліджень використовували сплави, в яких вміст хрому дорівнював близько 13%. Вміст вуглецю становив від 0,0 до 0,7% з інтервалом 0,1% (табл.1).

Таблиця 1 -Хімічний аналіз досліджуваних зразків (дані у %)

№	«С»	Fe	Cr	Si	Mn	Ni	Cu	P	C	S
1	0	86,4	13,7	0,0050	0,0466	0,0217	0,0100	0,0030	0,0040	0,0050
2	0,1	86,9	13,1	0,0050	0,0462	0,0223	0,0117	0,0030	0,0810	0,0030
3	0,2	87,0	12,9	0,0050	0,0468	0,0196	0,0100	0,0030	0,1910	0,0040
4	0,3	86,7	13,1	0,0050	0,0467	0,0225	0,0100	0,0030	0,3130	0,0040
5	0,4	86,3	13,3	0,0050	0,0562	0,0128	0,0100	0,0030	0,3950	0,0037
6	0,5	86,6	13,1	0,0050	0,0461	0,0190	0,0100	0,0030	0,4770	0,0040
7	0,6	86,7	12,8	0,0050	0,0498	0,0253	0,0100	0,0030	0,5980	0,0040
8	0,7	86,4	13,1	0,0050	0,0505	0,0181	0,0100	0,0030	0,7060	0,0047

*Вміст вуглецю та сірки, визначений за допомогою «ICARUS»

Вміст азоту у всіх сталях не перевищує 0,015%. Це означає, що знаходження нітридів в сталі можна виключити.

В роботі, використовуючи програмне забезпечення Thermo-Calc, проведено моделювання Fe-C діаграми з 13% Cr (рис.1). Залізо існує в 3 модифікаціях: δ - залізо з решіткою ОЦК, γ - залізо з решіткою ГЦК та α залізо з решіткою ОЦК. Хром та вуглець утворюють карбіди Cr_7C_3 та $Cr_{23}C_6$. [8]. При збільшенні вмісту вуглецю зростає температура, необхідна для розчинення всіх карбідів у аустеніті. Як видно з рис. 1, існування карбіду типу Me_7C_3 можливе лише за умови вмісту вуглецю від $\approx 0,2\%$ і лише при температурах вище 850 °С.

В залежності від температури та хімічного складу стабільність аустеніту змінюється, і, отже, процеси утворення мікроструктури можуть бути також різні, в результаті чого при кімнатній температурі в матеріалі можуть виникнути ферит, мартенсит та аустеніт. За схемою Шефлера [1] були розраховані еквіваленти нікелю та хрому та нанесені точки, що відповідають експериментальним сталям (рис.2).

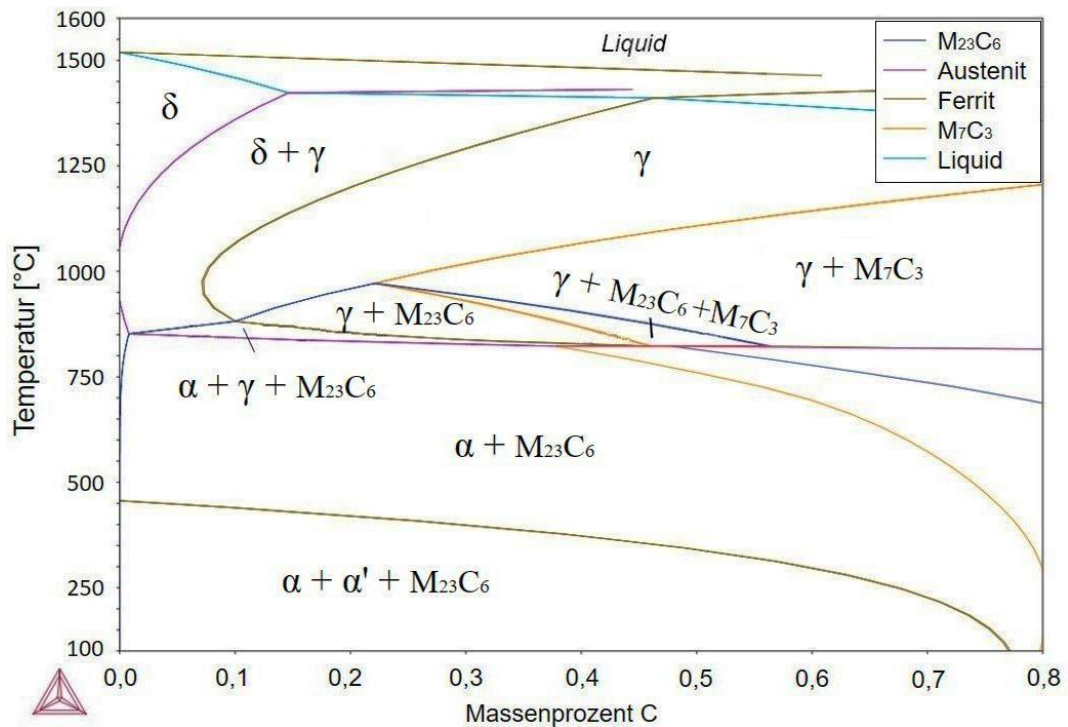


Рис.1. Потрійна діаграма Fe-Cr-C, перетин з 13% хрому

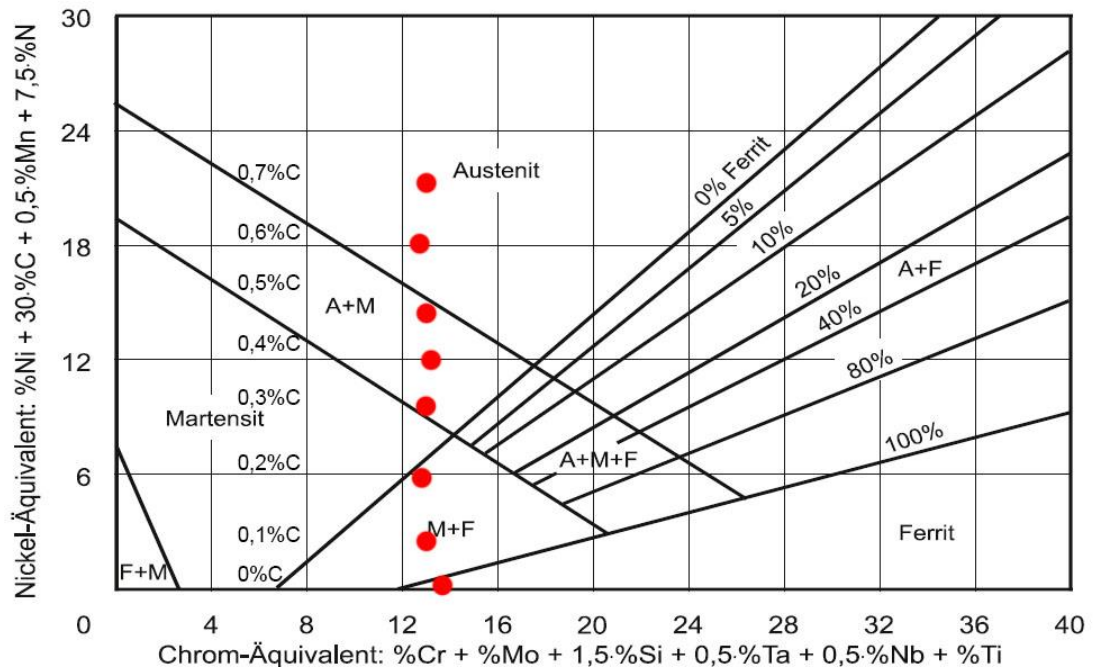


Рис.2. Розраховані структури восьми сталей на діаграмі Шефлера [1]

3.1 Визначення температури відпалу перед гартуванням

Після гомогенізації при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ мікроструктуру перевірили на наявність карбідів. На рис. 3. показана структура сталі з 0,6 і 0,7% C, відповідно. Травлення проводили з реактивом Мураками. Щоб впевнитись, що зразки мали номінальну концентрацію вуглецю, необхідно було вивчити мікроструктуру. Якщо після травлення Мураками не спостерігається карбідів, це означає, що аустеніт має номінальний вміст вуглецю. Сіра область – мартенсит, а біла - аустеніт (рис. 3). Карбіди мають шароподібну форму та розподілені в об'ємі аустеніту. Цей розподіл тільки в аустенітній структурі пояснюється дендритною будовою: дендрити ростуть при кристалізації, більшість легуючих елементів залишаються в розплаві та згодом в міждендритній області. Сплав 0,7C у порівнянні із сплавом 0,6C має більше карбідів в мікроструктурі, хоча обидві сталі гомогенізували при однаковій температурі. Причиною є вищий вміст вуглецю. Це також можна побачити на фазовій діаграмі Fe-Cr-C, що сталь з 0,7% C за правилом важеля має більше карбідної фази у структурі при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, ніж сталь з 0,6 %C.

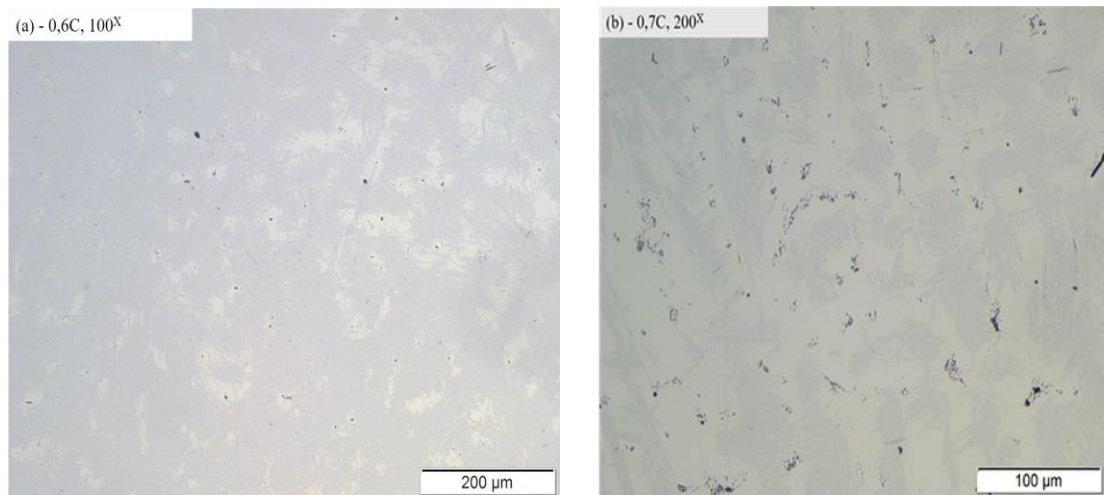


Рис 3. Структура сталей з 0,6 та 0,7 % С після гомогенізації при 1200°C, травлення з Мураками

Для виконання основної мети даної роботи, необхідно, щоб весь вуглець повністю був розчинений у аустеніті. Тільки за цієї умови тенденція зміни твердості в залежності від вмісту вуглецю може бути репрезентативною.

Вуглець впливає на розчинність карбідів. Підвищення температури розчинення карбідів в аустеніті зі збільшенням вмісту вуглецю обумовлено зростанням активності вуглецю у аустеніті. Це відбувається через збільшення концентрації вуглецю в твердому розчині та збільшення коефіцієнта термодинамічної активності [9].

Температури для повного розчинення карбідів, збагачених Cr, визначали за допомогою дилатометрії (рис.4).

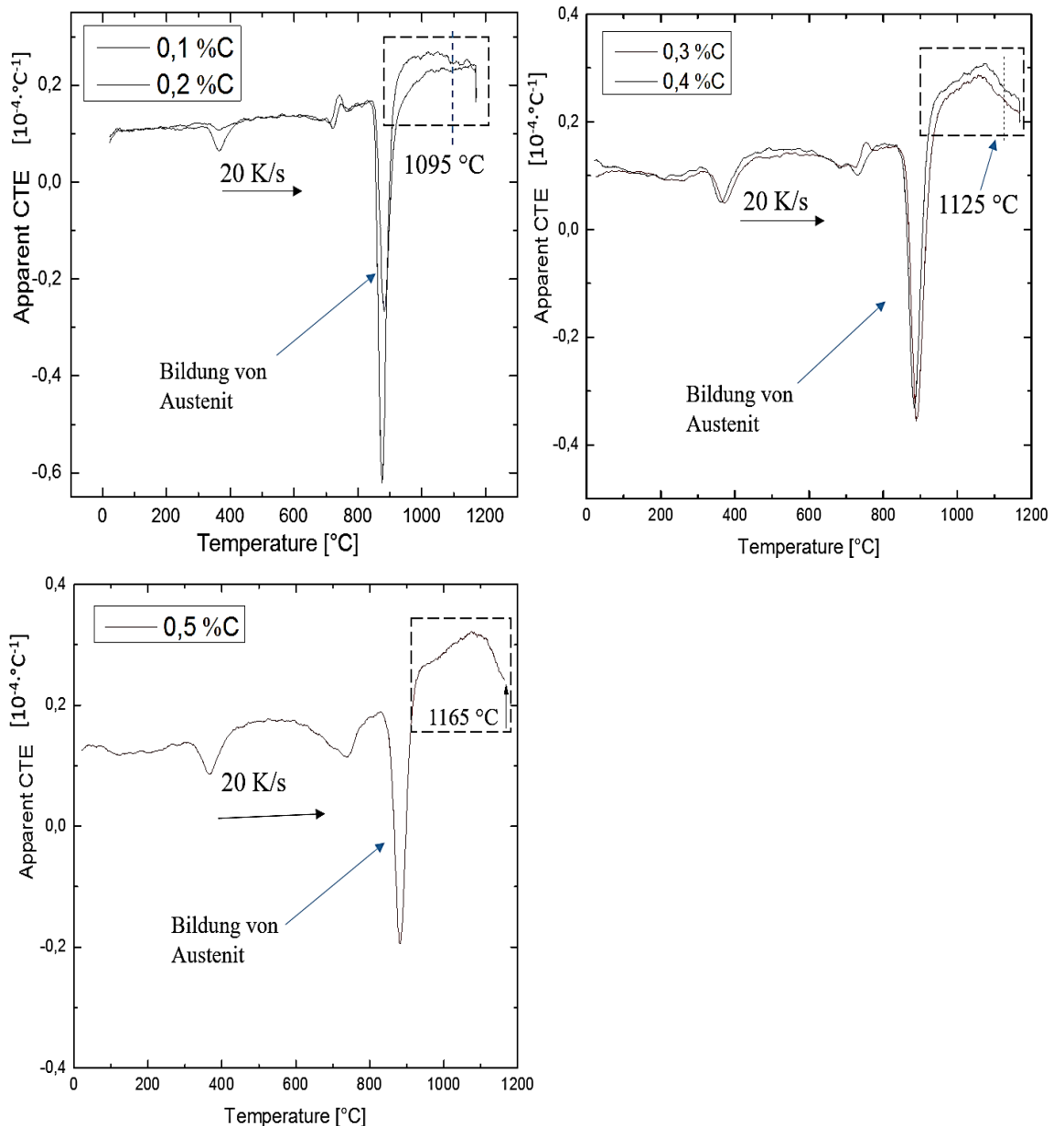


Рис. 4. Криві CTE_a відпалених сталей 0,1...0,5С, під час безперервного нагріву до 1180 $^\circ\text{C}$. Виділенні області є приблизним температурним інтервалом розчинення хромистих карбідів

У роботі [10] було описано, що розчинення карбідів у аустеніті, збагаченого хромом, після відпускання мартенситу, пов'язане зі збільшенням об'єму матриці через збільшену концентрацію розчиненого вуглецю. Тому **коефіцієнт теплового розширення (СТЕ)** при безперервному нагріванні збільшується до більш високого рівня, ніж CTE чистого аустеніту. Коли розчинення завершується, CTE знижується і відновлюється до рівня, еквівалентного CTE чистого аустеніту. Як показано на рис. 3, карбіди Cr після

гомогенізації при 1200°C , частково залишаються в сталях 0,6С та 0,7С. Нажаль технічні характеристики дилатометру не дозволяли нагріти зразки вище даної температури. Тому СТЕ при безперервному нагріванні вивчались тільки для сталей з 0,1С до 0,5С. Рисунок 4 показує, що збільшення СТЕа у виділеній області в сталях з 0,1 та 0,2 С не настільки виражено, через низьку концентрацію вуглецю. При температурі близько 1095°C , СТЕа падає, що свідчить про припинення розчинення карбїду. На відміну від цього, розчинення карбїдів в аустеніті призводить до значного збільшення СТЕа у сталі з 0,3С до 0,5С (рис 4) При температурах вище 1125°C , крива зменшення СТЕа в сталях 0,3С та 0,4С вирівнюється, що говорить про наближення повного розчинення карбїдів. У сталі 0,5 С СТЕа продовжує зменшуватися при 1165°C . Таким чином, повна температура розчинення перевищує 1165°C і не може бути визначена дилатометрією. Проте згідно з гомогенізованою мікроструктурою карбїди повністю розчинені при 1200°C . Таким чином визначили температури відпалу для закалки: 1100°C для сталей 0,1 та 0,2%С, 1150°C для 0,3 та 0,4%С та 1200°C для сталі 0,5%С, як показано в табл. 2.

Таблиця 2- Температури гартування та витримки для сталей з 0,1 до 0,7 % С

Матеріал	Температура [$^{\circ}\text{C}$]	Витримка [хв]
0,1С; 0,2С	1100	10
0,3С; 0,4С	1150	10
0,5С	1200	10
0,6С; 0,7С	1300	5

Температури для повного розчинення карбїдів, у сталях 0,6 та 0,7%С, досліджували за допомогою **диференціальної калориметрії DSC**. Результати показані на рис. 5 разом з кривою для сталі 0С (для порівняння). При температурі 731°C ферит у сталі 0%С має температуру Кюрі. Для того, щоб тримати швидкість нагрівання постійною, через втрату магнітної властивості фериту при температурі Кюрі прилад збільшує потужність (а значить і підвід

тепла). Тому температура Кюрі представлена як ендотермічний пік на кривій DSC.

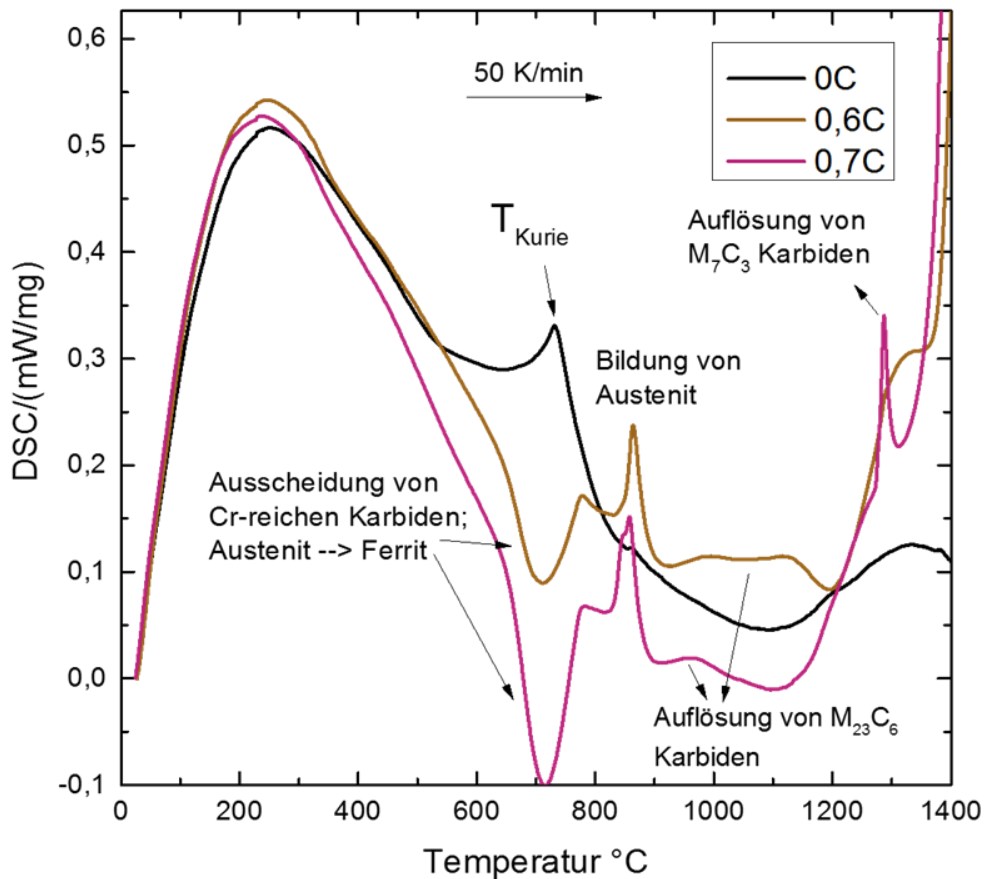


Рис. 5. DSC-Криві для сталей з 0,6 та 0,7 % С

Для 0,6 та 0,7% С температура Кюрі зміщується до більш високих температур (близько 800 ° С) через менший вміст хрому, ніж у сталі 0% С. У літературних джерелах [10...12] описується значення піків на кривій DSC. Зразки 0,6 та 0,7С мають екзотермічний пік при 713 ° С. Це було викликано виділенням багатих на хром карбідів. Пік при 850-860 ° С вказує на фазовий перехід від α -заліза до γ -заліза. Хоча в температурному діапазоні від 900 до 1200°C фазові перетворення не відбуваються, в сталях 0,6 та 0,7С спостерігається відхилення в порівнянні зі зразком 0С, який не містить карбідів. Це відхилення можна пояснити розчиненням карбідів $M_{23}C_6$. Можна також помітити, що пік знаходиться в діапазоні від 1200 до 1300 ° С, хоча в цій

області ще не має відбуватися фазових перетворень. Карбід M_7C_3 є більш стабільним і стійким до розчинення, пік якого становить лише $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Зроблено висновок, що цей пік означає розчинення карбідів. Останній пік при температурі близько $1400\text{ }^\circ\text{C}$ вказує на плавлення зразка. Ці криві також узгоджуються з фазовою діаграмою Fe-Cr-C. Таким чином, для сталей 0,6C та 0,7C була визначена температура відпалу $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Незважаючи на те, що карбіди повністю розчинені у всіх сталях при 1300°C , сталі з концентрацією вуглецю нижче 0,6% відпалюються при більш низьких температурах, щоб звести до мінімуму утворення δ -фериту.

3.2 Визначення режимів гартування

Твердість чистої мартенситової фази неможливо визначити просто шляхом відступу індентора в гартувану мікроструктуру, оскільки мікроструктура містить збережений аустеніт, навіть після гартування рідким азотом. Вимірювана твердість мартенситової фази в мартенситно-аустенітній мікроструктурі включає вплив сусідньої аустенітної зони та / або аустеніту навколо відбитку індентора. Тому вимірюване значення зазвичай нижче, ніж у 100%-мартенситній мікроструктурі. З цієї причини сталі охолоджували до різних температур, щоб утворити різні мартенситні об'єми, тобто фракції

Щоб збільшити кількість точок екстраполяції, температури охолодження визначали за допомогою дилатометрії для отримання різних варіантів «фракцій» мартенситу. Оскільки температура відпалу для 0,5C, 0,6 C та 0,7C перевищує межу ($1180\text{ }^\circ\text{C}$) дилатометра, для цих сталей не проводилася дилатометрія. По-перше, дилатометрією була визначена температура M_s . Сталі з концентрацією вуглецю менш ніж 0,5% охолоджували з $1180\text{ }^\circ\text{C}$ при швидкостях від 0,1 до 20 K /хв. Зміна довжини при охолодженні нижче 500°C показана на рис.6.

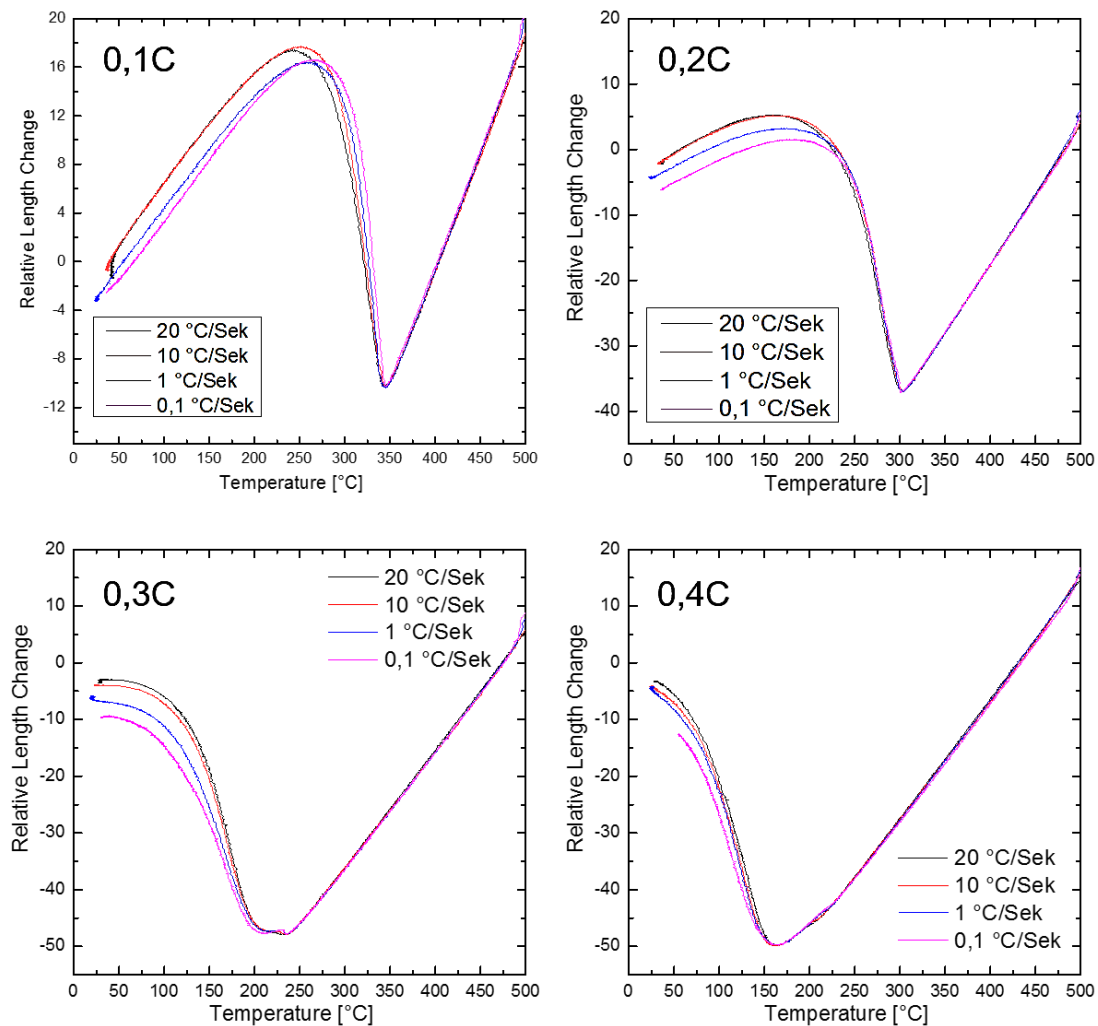


Рис. 6. Кофіцієнти подовження сталей з 0,1 до 0,5 % С охолоджених від 1180 °С. Швидкість охолодження була 20 К/с вище 500 °С та після 500 °С мала різні значення

Зі збільшенням вмісту вуглецю температура M_{Π} зменшується (рис.7). У високовуглецевих сталях температура M_{Π} зменшується зі збільшенням температури відпалу через розчинення карбідів, багатих хромом [13]. Відповідні температури M_{Π} були визначені за допомогою методу, описаному в [14], де стверджується, що температура M_{Π} відповідає 5% відносної зміни об'єму мартенситу в зразку. Температура M_{Π} була побудована як функція залежно від вмісту вуглецю (рис.7).

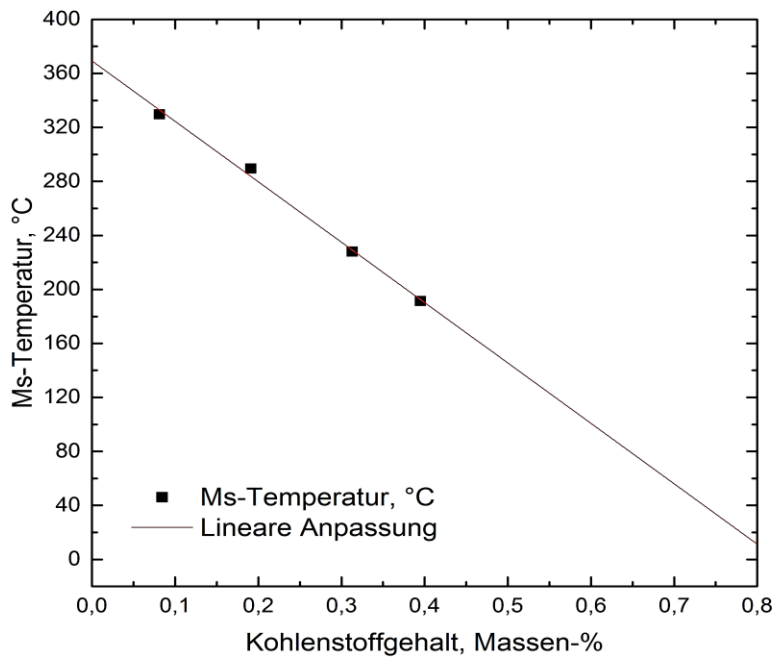


Рис 7. Залежність температури M_{Π} від вмісту вуглецю для сталей з 0,1 до 0,4 % C

Зміна довжини при кімнатній температурі знижується зі зниженням швидкості охолодження на всіх сталях, що вказує на меншу долю мартенситу (рис.6). Це явище було описано аналогічним чином [15]. Внаслідок термічної стабілізації аустеніту при мартенситному перетворенні на мартенситну фазу впливає швидкість охолодження. При низьких показниках охолодження вуглець у перенасиченому мартенситі може дифундувати до міжфазних границь і стабілізувати аустеніт до подальшої трансформації. Тому кількість мартенситу зменшується при низькій швидкості охолодження. Чим вище вміст вуглецю, тим слабкіший цей ефект, тому що температура M_{Π} знижується зі збільшенням вмісту вуглецю. Це означає, що мартенсит утворюється при більш низькій температурі, коли дифузія вуглецю слабшає. Можна підсумувати, що з меншою швидкістю охолодження можна отримати менший об'єм мартенситу.

З метою запобігання утворенню карбідів у процесі охолодження, сталі швидко охолоджували або маслом, або водою. Тому для одержання меншого об'єму мартенситу для сталей із високими температурами M_{Π} (тобто з низьким вмістом C) використовували перерване охолодження нижче температури M_{Π} .

При повільних швидкостях охолодження, відбувається дифузія вуглецю у мартенситі до фазових меж, таким чином, інгібуючи подальше перетворення аустеніту. З метою мінімізації відпуску мартенситу, що, як наслідок, змінює його твердість, переривання проводилося нижче 100°C . На рис. 8 показано зміну довжини сталей під час періодичного гартування від певних температур відпалу до різних температур охолодження. Сталі витримували при даних температурах протягом 10 хвилин перед повторним охолодженням. Чорна крива на рис. 8 показує зміну довжини під час безперервного охолодження. Зрозуміло, що чим більше зміна довжини після перетворення, тим більше мартенситна фракція. Можна чітко бачити, що після перерваного охолодження розширення зменшується, що також вказує на менший вміст мартенситу. Чим більша різниця між "перерваною" і безперервною кривою, тим більшою є різниця в долі мартенситу. Сталі 0.3C, 0.4C та 0.5C мають різні температури M_p та M_k , тому перерване охолодження цих сталей відбувалося на різних етапах перетворення мартенситу: для 0.3C це було вже ближче до кінця перетворення, для 0,4C в середині і для 0.5C -відразу після початку перетворення. Як видно на рис.8, сталь 0.4C має найбільшу різницю в об'ємах мартенситу. Для 0.3C перетворення майже закінчилося, коли почалося перерване охолодження. Отже, відхилення від чорної кривої менше, ніж у сталі 0.4C. На відміну від цього, у сталі 0.5C, переривання почалося відразу після початку перетворення, і тому, що утворилося небагато мартенситу, це мало незначний вплив на стабілізацію аустеніту.

На основі кривих дилатометрії, показаних на рис. 8, були вибрані температури гартування: 60°C для 0,3-0,5C та 100°C для сталей 0,4 та 0,5C. Високі фракції мартенситу утворюються шляхом гартування сталі до температур нижче кімнатної. Сталі спочатку охолоджували рідким азотом. Для сталей з 0,1 та 0,2C вміст мартенситу після гартування рідким азотом майже не змінюється. Для інших сталей зі збільшенням вмісту вуглецю долі мартенситу при охолодженні рідким азотом також збільшуються. Тому високовуглецеві сталі було доцільно охолоджувати до різних температур нижче нуля.

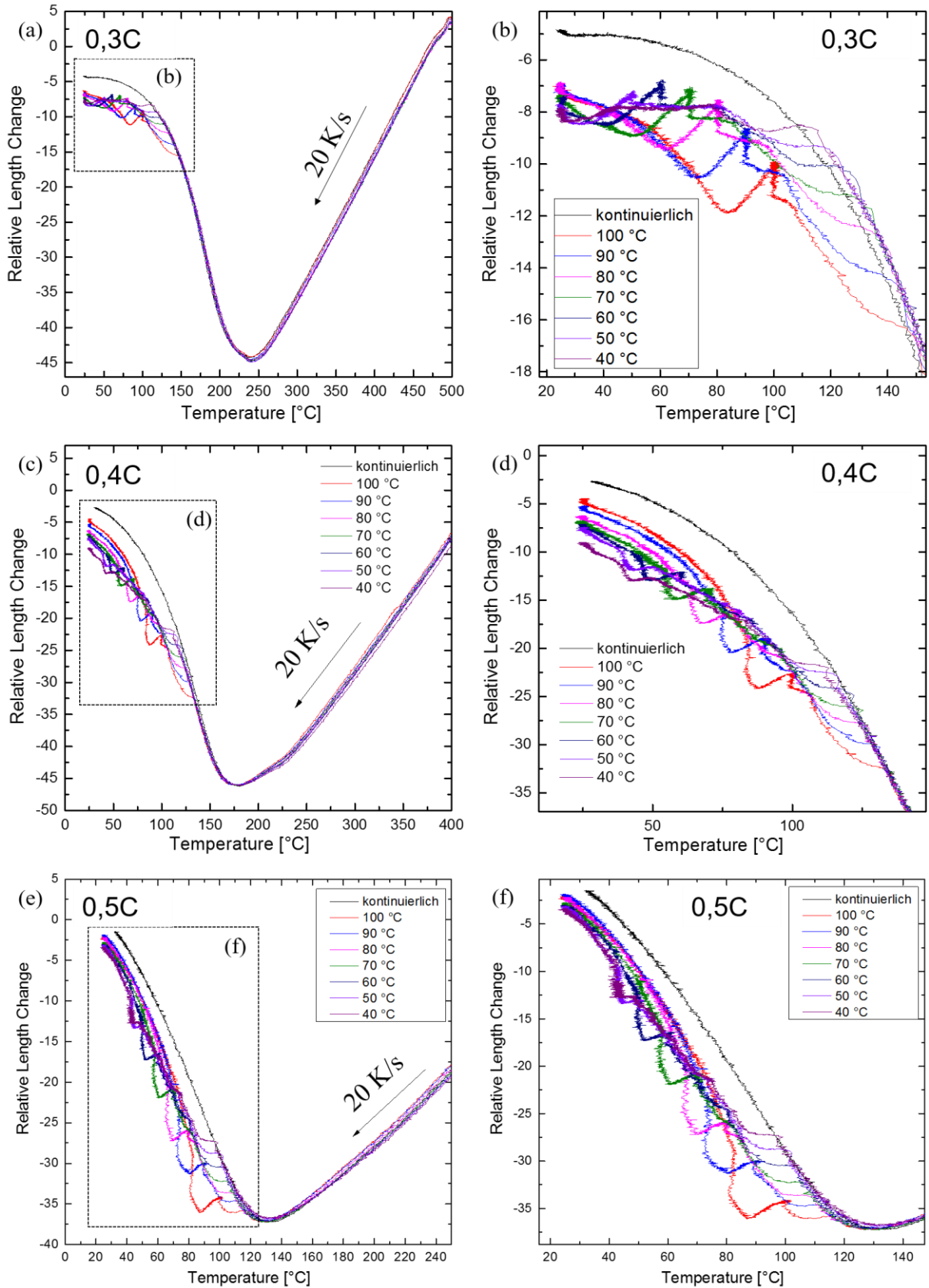


Рис. 8. Криві ділатометрії сталей з 0,3 до 0,5 % С після ізотермічної витримки при різних температурах. Перед охолодженням сталі з 0,3 та 0,4 % С нагрівали до 1150 °С та з 0,5 % С до 1180 °С

3.3. Дослідження формування структури після гартування

Мікроструктурний аналіз показав відсутність карбідів, навіть при 500-кратному збільшенні (сплави 0,6 та 0,7 С відпалювались при температурі 1300°C). Відсутність карбідів забезпечує номінальну концентрацію вуглецю в мартенситовій фазі.

Мікроструктури сталей, які охолоджували з певних температур відпалу до кімнатної температури, показані на рис.9. Ферит спостерігається лише в сталі 0,1С (рис. 9 б). Через низьку стабільність аустеніту, навіть гаряче шліфування та вібраційне полірування не допомогло запобігти мартенситному перетворенню. Таким чином, кількість мартенситу, що визначена металографічним способом, перевищує фактичні величини, виміряні за допомогою MSAT.

Зі збільшенням вмісту вуглецю кількість мартенситу зменшується, а аустеніту збільшується, температура M_p зменшується. Це стабілізує аустеніт і сприяє його більшій кількості. Структура сплаву 0С складається з одного фериту. Структура 0,1С (рис.9 б) складається з фериту та мартенситу. Отже, частка феромагнітної фази, виміряної за допомогою MSAT, перевищує фактичну кількість мартенситу в сталі 0,1С; у подальших розрахунках доля фериту була виключена із загальної визначеної феромагнітної фази.

На рис.9 в, г видно, що структура складається майже повністю з мартенситу. Причому, крім мартенситу структура має певну кількість аустеніту. Підвищення вуглецю призводить до збільшення фази аустеніту. Це також узгоджується з діаграмою Шефлера. Сталь з концентрацією вуглецю від 0,5 до 0,7% С яскраво демонструє дендритні мікроструктури, утворені під час затвердіння після відливання. Мартенситне перетворення починається в дендритній області, тоді як більша частина залишкового аустеніту знаходиться в междендритних ділянках. Кількість мартенситу визначали методами вимірювання магнітної насиченості (MSAT) та рентгеноструктурного аналізу за

допомогою дифрактометра URD6 фірми Seifert-FPM. Результати порівнювалися.

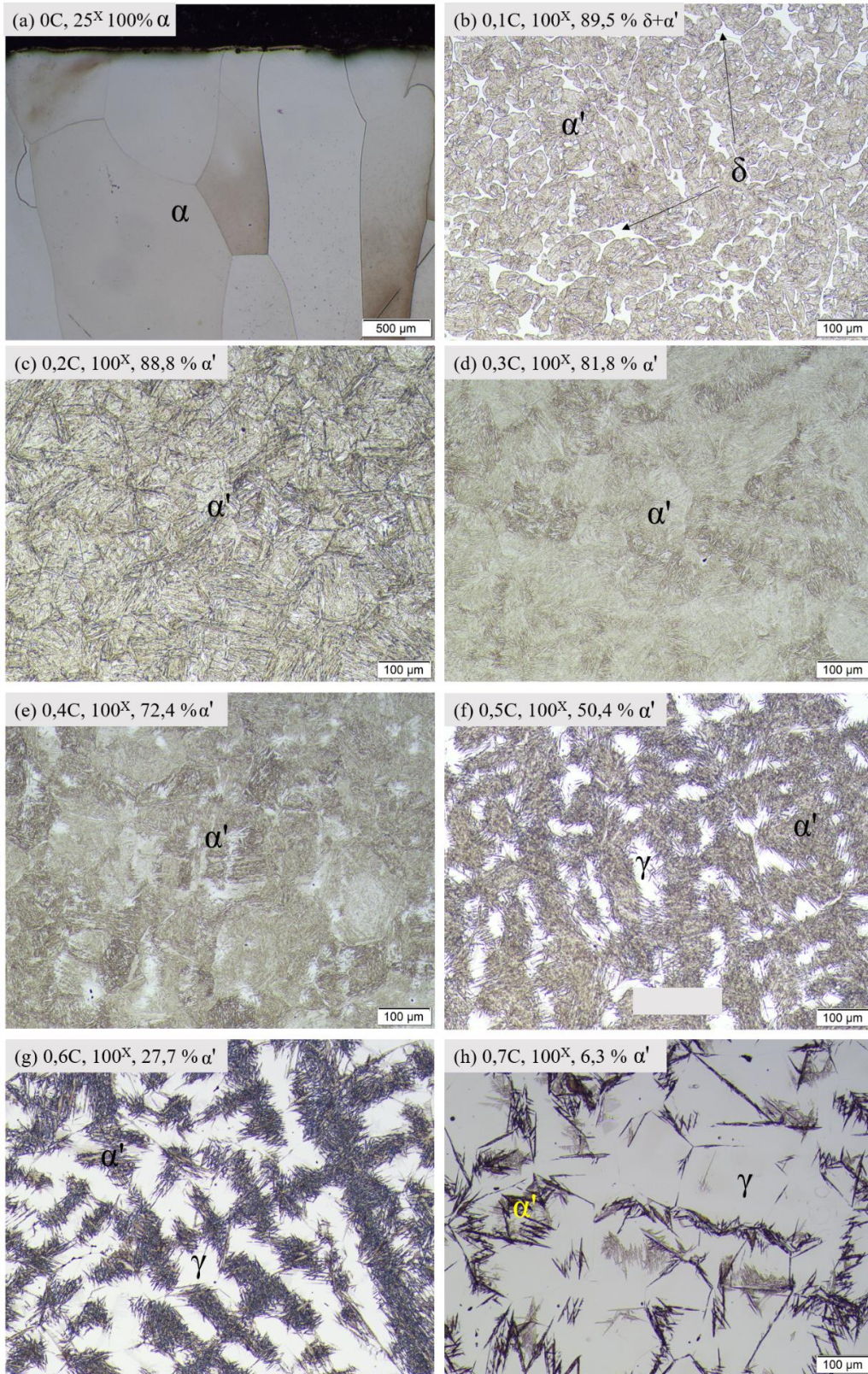


Рис. 9. Знімки світлового мікроскопу зразків з різним вмістом вуглецю, загартованого від різних температур відпалу у воді (20°C)

Видно, що кількість мартенситу зі збільшенням вмісту вуглецю при однаковій температурі охолодження падає. Для одного й того ж матеріалу кількість мартенситу збільшується з пониженням температури охолодження. Як приклад, на рис.10 показані мікрофотографії сталі 0.7C при різних температурах гартування.

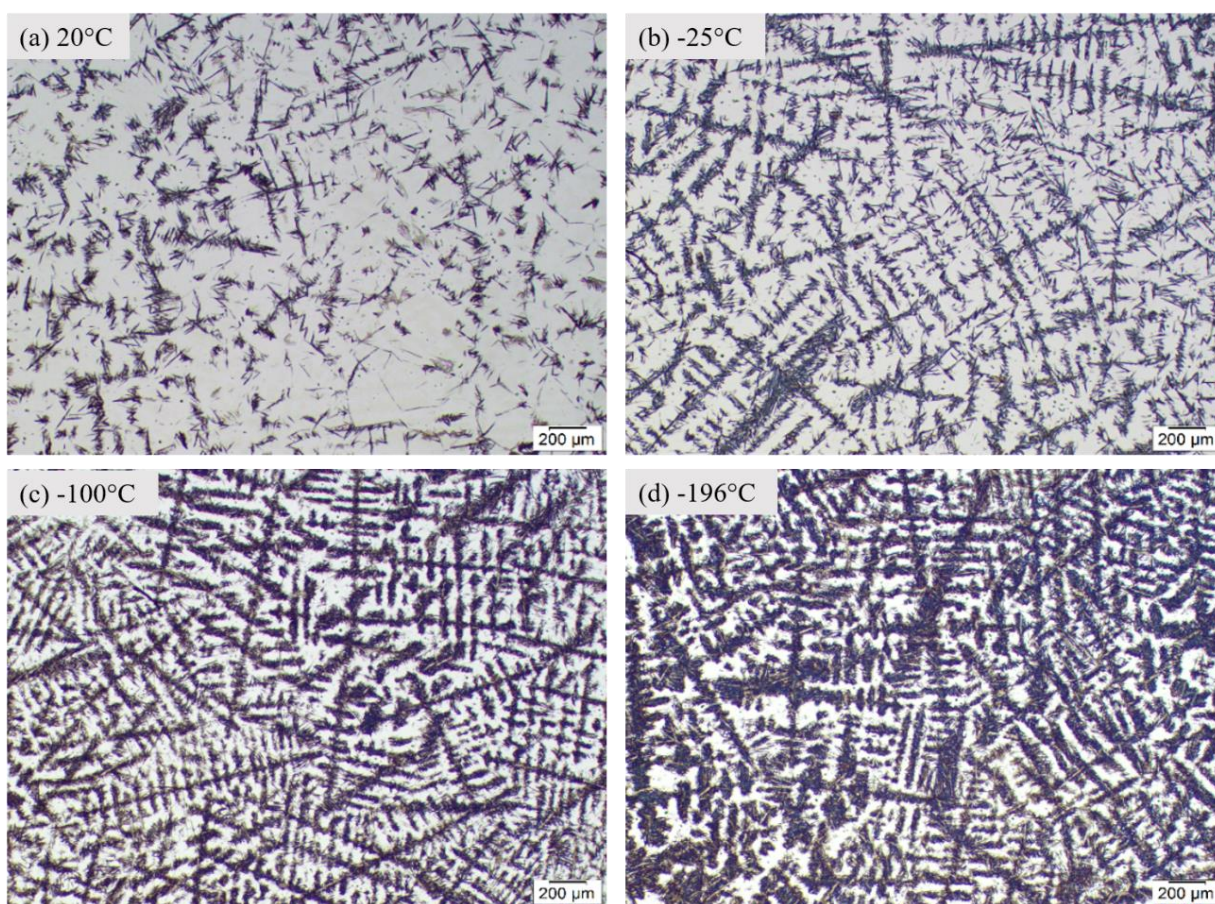


Рис. 10. Мікроструктури сталі 0,7C, охолоджених до різних температур

3.4. Вимірювання твердості мартенситу

Зразки для вимірювання твердості були запресовані у гумові форми при 150 ° C протягом 3,5 хвилин. А отже, отримані значення показують твердість відпущеного мартенситу. Для перевірки впливу відпуску на твердість мартенситу, проби сталі 0,2C були запресовані у форми гарячим (при 150°C) та холодним способом. Був обраний метод гарячого пресування, що мав трохи

більшу твердість. Різниця знаходиться у межах 30 HV. Закономірним є зростання твердості зразків зі збільшенням вмісту мартенситу (рис.11).

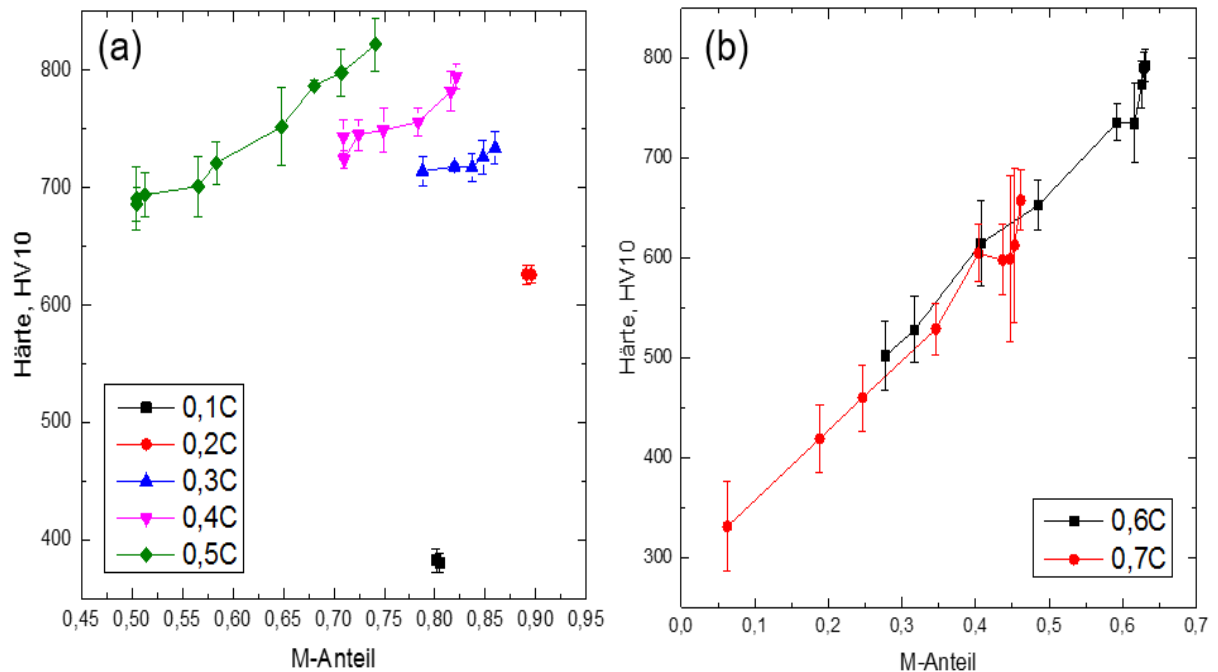


Рис. 11 . Значення твердості HV 10 для всіх загартованих сталей залежно від вмісту вуглецю

При однаковій кількості мартенситу зразок з більшим вмістом вуглецю має більшу твердість. Наприклад, при приблизно однаковій кількості мартенситу (близько 82%) твердість сталі 0,4C перевищує твердість сталі 0,3C або 0,1C. Чим більше вуглецю розчинено в аустеніті перед гартуванням, тим вище насичення мартенситу після гартування. Це призводить до високої твердості матеріалу. Проби 0,1 та 0,2C практично не мали залишкового аустеніту в мікроструктурі навіть при кімнатній температурі, тому після гартування в рідкому азоті кількість мартенситу залишилася практично незмінною. Проте, 0,2C має майже на 200 HV пунктів твердості більше, ніж 0,1C, при майже рівній кількості мартенситу.

У діапазонах 30-50 % мартенситу значення твердості для сплаву 0,6C вище, ніж 0,7C. Для цього може бути дві причини. З одного боку, кожне значення має стандартну помилку - можливе відхилення від математичного очікування.

Оскільки ці відхилення накладаються, не виключено, що 0,7С має більшу твердість. З іншого боку, цей вплив може залежати від утворення мартенситу деформації при вимірюванні твердості (рис.12). Сталь 0,6С має менш стабільний аустеніт, ніж сталь 0,7С, через її вміст вуглецю. Це означає, що аустеніт в сталі 0,6С більше схильний до перетворення в мартенсит шляхом деформації, ніж аустеніт в сталі 0,7С. А значить, що під час вимірювання твердості 0,6С існувало більше прилягаючих зон аустеніту, які імовірно перетворилися в мартенсит раніше, ніж в сталі 0,7С. Аустеніт в сталі 0,7С є більш стабільним, тому має меншу схильність перетворюватись в мартенсит при деформуванні. Крім того, мартенсит, викликаний деформацією, може утворюватися при 0,7 С у аустенітній області (рис. 12). Підготовка зразків (шліфування) або вимірювання твердості дає такий мартенсит деформації.. Перед вимірюванням зона навколо відбитку була абсолютно аустенітною. Тобто весь мартенсит на зображенні обумовлений деформацією під час вимірювання твердості.

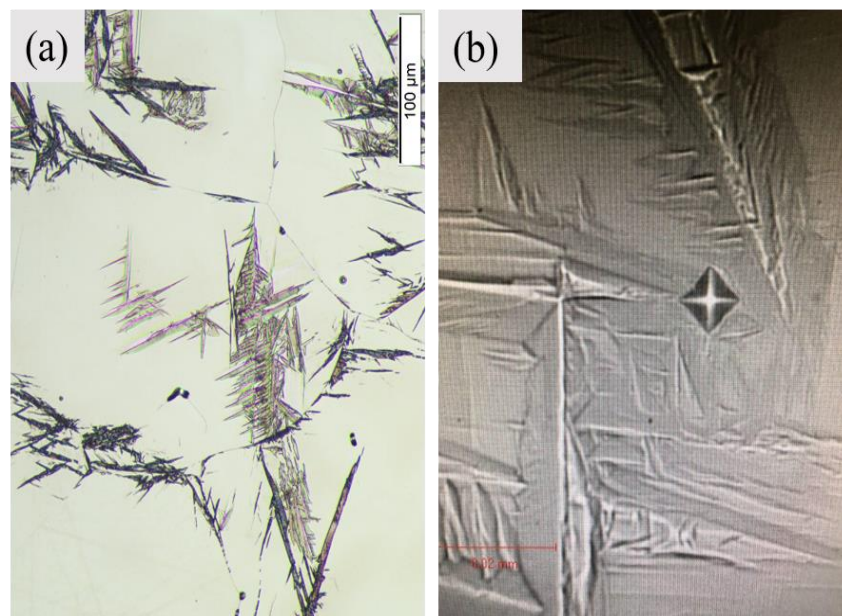


Рис. 12. Мартенсит-деформації у сталі 0,7С (загартований від 1300 °С у воді 20°С, який виник внаслідок шліфування (а) та під час випробувань на твердість (b))

3.5. Результати рентгеноструктурного аналізу

Параметри решітки мартенситу та аустеніту визначали методом рентгеноструктурного аналізу. Було досліджено, чи існує кореляція між параметром кристалічної ґратки та кількістю мартенситу в сталі. Припущення полягало в тому, що зі збільшенням кількості мартенситу у матеріалі виникають внутрішні напруження від мартенситу на аустеніт. Внаслідок цих напружень параметр решітки аустеніту може зменшуватися зі збільшенням кількості мартенситу [16], [17]. Результат показаний на рис. 13. При зміні кількості мартенситу в сталі не спостерігаються помітні зміни параметрів решітки аустеніту

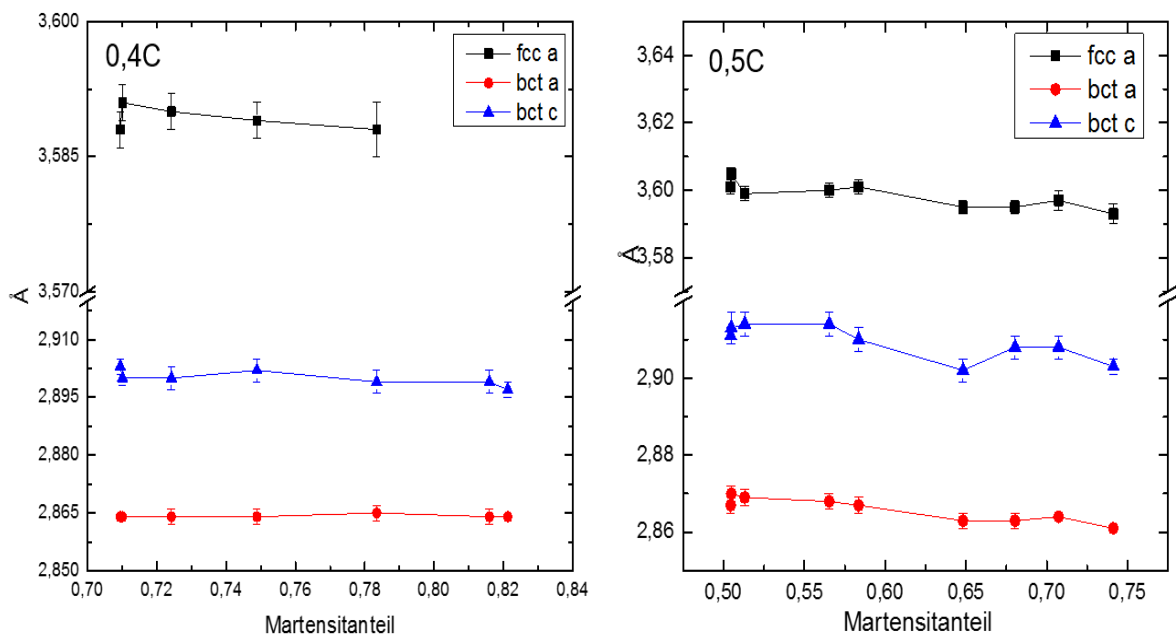


Рис. 13. Параметри кристалічної ґратки мартенситу та аустеніту загартованих сталей з 0,4 та 0,5 % С з різною кількістю мартенситу

На рис. 14 показані параметри кристалічних ґраток мартенситу та аустеніту в залежності від вмісту вуглецю у сталі. зі збільшенням вмісту вуглецю збільшуються параметри решітки аустеніту. Аналогічні результати з літератури. зображені на рис. 15 [18].

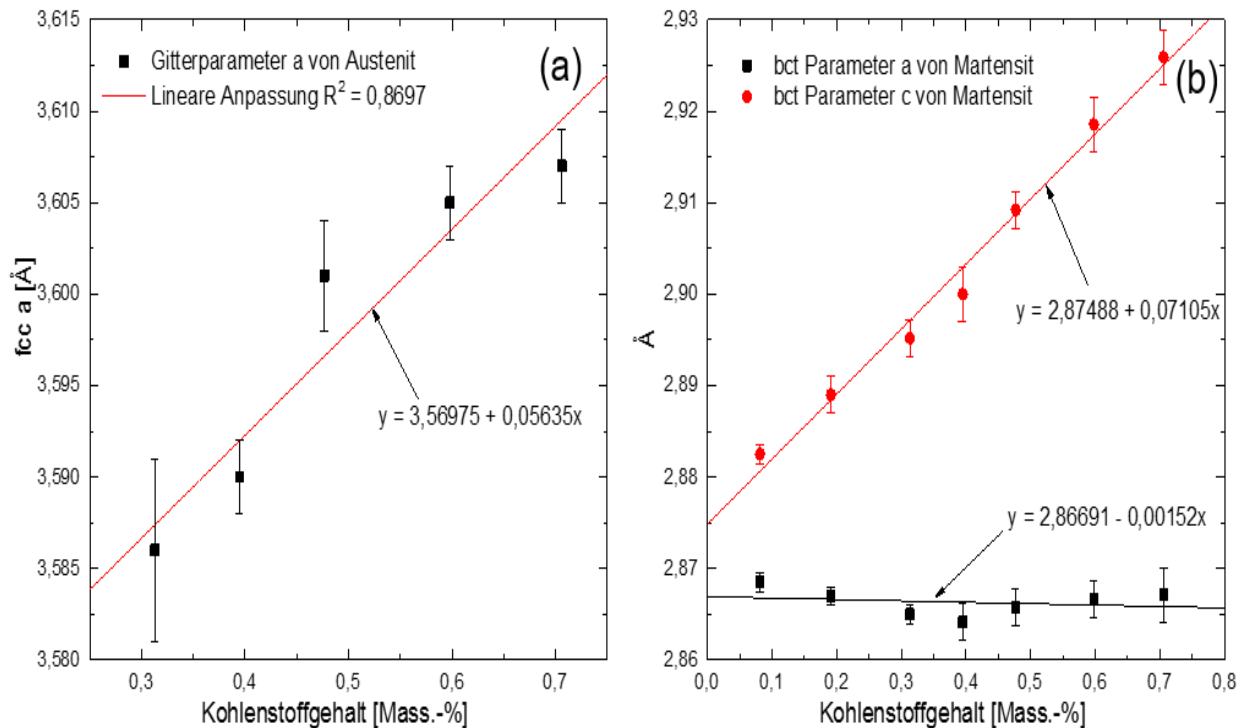


Рис. 1. Параметри кристалічної ґратки аустеніту (а) та мартенситу (б) в залежності від вмісту вуглецю. В якості параметру ґратки було взято середнє значення всіх температур охолодження для кожної сталі

Крім того, лінія регресійного аналізу (див. додатки) може бути використана для визначення зв'язку між параметрами ґратки аустеніту та вмістом вуглецю у сталях с 13% хрому.

С-параметр решітки мартенситу також збільшується зі збільшенням вмісту вуглецю, а його а-параметр поступово зменшується (рис. 14). Тенденції, що отримані в роботі (рис.14) та в літературі (рис.15) співпадають.

У даній роботі збільшення С-параметра та зменшення а-параметра менш виражені, ніж у роботі Honda і Nishiyama [19]. Це можна було б пояснити сегрегацією атомів вуглецю під час гарячого пресування зразків у форми при температурі 150°C, в результаті чого зменшується об'єм мартенситу.

Співвідношення c/a росте практично лінійно зі збільшення вмісту вуглецю (рис16).

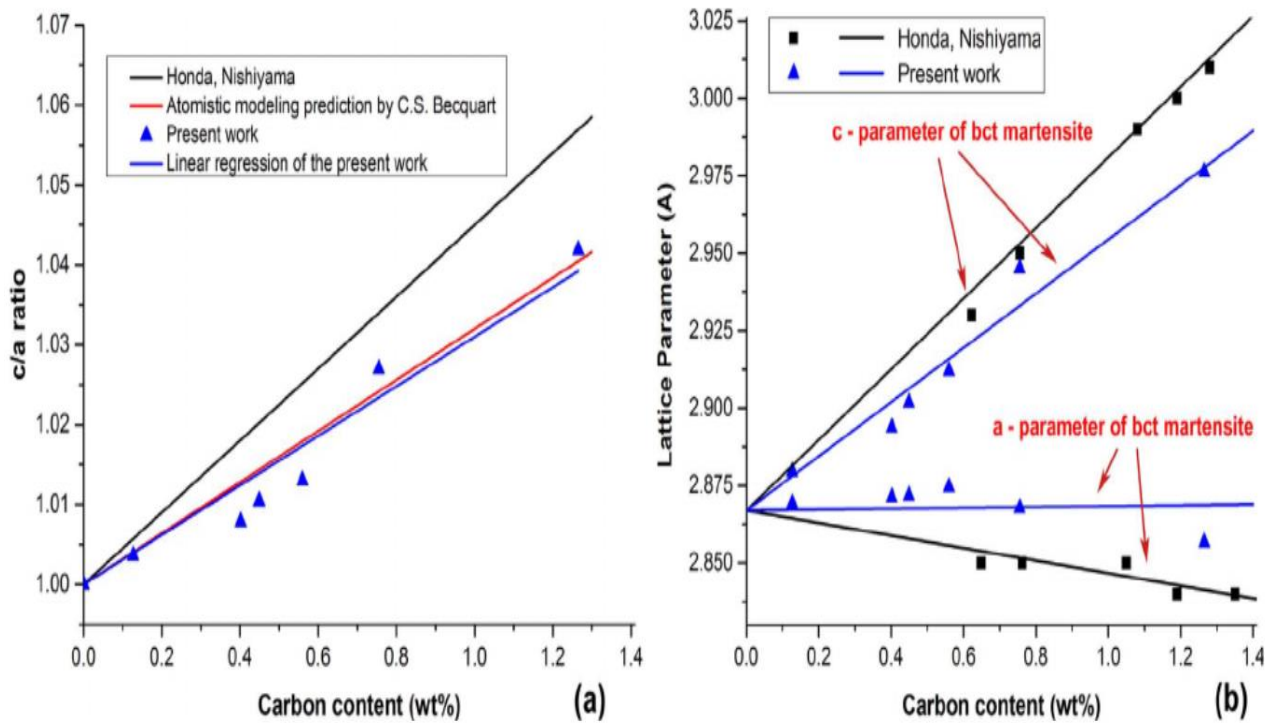


Рис. 15. Параметри ґратки мртенситу та аустеніту в залежності від вмісту вуглецю, Р. С. Lu et al. [18]

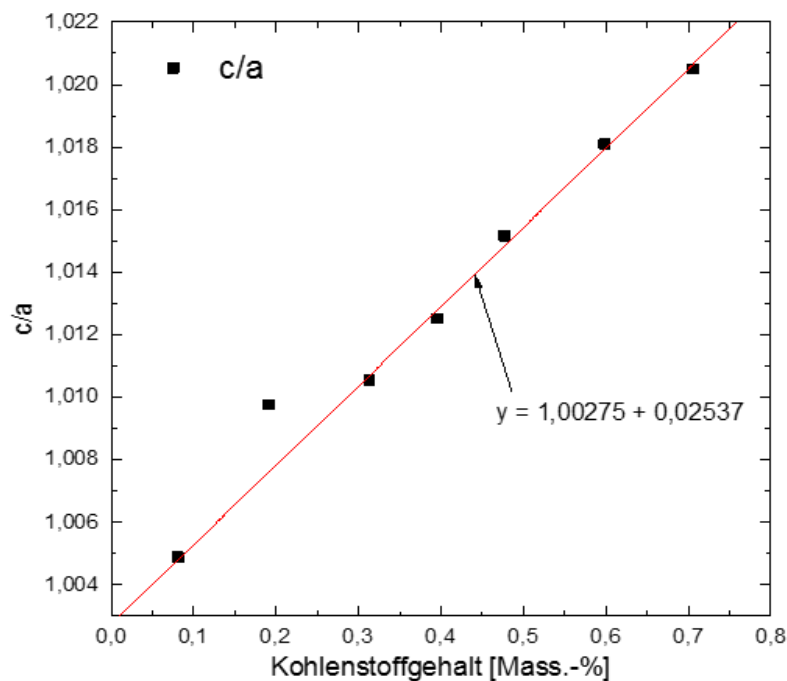


Рис. 16. Зміна тетрагональності c/a в залежності від вмісту вуглецю. В якості параметру ґратки середнє значення всіх температур охолодження для кожної сталі

ВИСНОВКИ

1. У даній роботі досліджено 8 корозійностійких сталей з 13% хрому та 0...0,7% вуглецю. Сталі позначались у роботі як сталь xC відповідно до їх концентрації вуглецю. Мікроструктури сталей спочатку були розраховані за допомогою діаграмами Шеффлера, а також на потрійній діаграмі Fe-Cr-C, змодельованої програмою Thermo-Calc.

2. Визначені оптимальні температури відпалу для всіх експериментальних сталей, що забезпечували повне розчинення хромистих карбідів у матриці, а саме : 1100 ° C для сталі 0,1 та 0,2 C, 1150 ° C для сталі 0,3 та 0,4, 1200 ° C для сталі 0,5 C, а також 1300 ° C для сталей 0.6C і 0.7C.

3. Встановлено температуру початку мартенситного перетворення. Збільшення на 0,1% вуглецю в матриці сприяє зниженню температури M_n на 44,7° C в сталях Fe-13Cr-xC.

4. Зі збільшенням вмісту вуглецю параметри решітки аустеніту збільшуються лінійно. Приріст становив 0,059 Å для 1% розчиненого вуглецю. Рівняння було визначено як для параметрів решітки аустеніту, так і для параметрів ґратки мартенситу як функції вмісту вуглецю для сталі з 13% хрому. Параметр «с» ґратки мартенситу також збільшується зі збільшенням вмісту вуглецю, а параметр ґратки «а» мартенситу поступово зменшується.

5. Для кожної сталі твердість абсолютно корелює з об'ємом мартенситу: збільшується із зростанням кількості мартенситу в сталі. Високий вміст вуглецю в аустеніті перед охолодженням призводить до насиченості мартенситу вуглецем. Внаслідок цього зразок з більшим вмістом вуглецю має більшу твердість, при однаковій фазовій долі мартенситу.

6. Твердість 100%-го мартенситу розраховувалася за допомогою регресійного аналізу. У порівнянні з лінійною регресією, експоненціальна регресія забезпечує кращу відповідність, поліноміальна регресія не підходить для досліджень. Мартенситна фаза, що містить 0,7% вуглецю має найвищу твердість: 1652 HV10. Твердість чистого аустеніту також може бути визначена регресійним аналізом. Вона показала значення від 160 до 300 HV10

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

- 1- Гольдштейн М.И. Специальные стали / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер // - М.: МИСиС, 1999. – 407 с.
- 2- Morshin and Nikish, Stainless Steel // The Great Soviet Encyclopedia. Morshin-Nikish, vol. 17. Moscow: Soviet Encyclopedia, 1974.
- 3- B. Standard, “EN 10088-1:2005. Stainless steels,” SS Steel, 2005.-vol. 14, pp. 14–35,.
- 4- H. K. D. H. Bhadeshia, “Driving force for martensitic transformation in steels,” Met. Sci., vol. 15, no. 4, pp. 175–177, Apr. 1981.
- 5- Y. Wen, F. Huang, Y. Rong, and Z. Guo, “Evaluation of Kinetic Equation of Athermal Martensitic Transformation in Low Carbon Steels,” in Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing, Springer, Cham, 2013, pp. 797–802.
- 6- R. A. Grange and H. M. Stewart, “The temperature range of martensite formation,” Trans AIME, vol. 167, pp. 467–501, 1946.
- 7- Simon Gaisford, Vicky Kett, Peter Haines, „Principles of Thermal Analysis and Calorimetry“. 2016.
- 8- K. Ya, „Variation In The Lattice Parameter Of The gamma Phase Of Fe-Ni Alloys During Martensitic Transformation And Subsequent Tempering“. (1975) Physics of Metals and Metallography, 40 (4), pp. 175-177. Cited 1 time., p. 1.
- 9- Куцова В.З. Леговані сталі та сплави з особливими властивостями / В.З.Куцова, М.А. Ковзель, О.А. Носко – Дніпропетровськ: НМетАУ. – 2008. – 350 с.
- 10- Q. Huang, O. Volkova, H. Biermann, and J. Mola, “Dilatometry Analysis of Dissolution of Cr-Rich Carbides in Martensitic Stainless Steels,” Metall. Mater. Trans. A, vol. 48, pp. 5771–5777, Dec. 2017
- 11- S. Lee, J. Jeong, and Y.-K. Lee, “Precipitation and dissolution behavior of κ -carbide during continuous heating in Fe-9.3Mn-5.6Al-0.16C lightweight steel,” J. Alloys Compd., vol. 648, pp. 149–153, Nov. 2015.

- 12- B. Liu, Z. Lü, W. Feng, T. Ren, and W. Fu, "Precipitation and decomposition behaviors of carbides in AISI M2 high-speed steel with nitrogen and mischmetal," *J. Cent. South Univ.*, vol. 24, no. 4, pp. 782–788, Apr. 2017.
- 13- Q. Huang, C. Schröder, H. Biermann, O. Volkova, and J. Mola, "Influence of Martensite Fraction on Tensile Properties of Quenched and Partitioned (Q&P) Martensitic Stainless Steels," *Steel Res. Int.*, vol. 87, no. 8, pp. 1082–1094, Aug. 2016.
- 14- H.-S. Yang and H. K. D. H. Bhadeshia, "Uncertainties in dilatometric determination of martensite start temperature," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 5, pp. 556–560, May 2007.
- 15- Q. Huang, B. C. De Cooman, H. Biermann, and J. Mola, "Influence of Martensite Fraction on the Stabilization of Austenite in Austenitic–Martensitic Stainless Steels," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 47, no. 5, pp. 1947–1959, May 2016.
- 16- Y. Tanaka and K. Shimizu, "Anomalous Changes in Austenite and Martensite Lattice Parameters of Fe-Mn-C Alloys," *Trans. Jpn. Inst. Met.*, vol. 21, no. 1, pp. 42–50, 1980.
- 17- M. Hayakawa and M. Oka, "On the change in the austenite lattice parameter due to the martensitic transformation in an Fe-32Ni alloy," *Acta Metall.*, vol. 31, no. 6, pp. 955–959, Jun. 1983.
- 18- Y. Lu, H. Yu, and R. D. Sisson, "The effect of carbon content on the c/a ratio of as-quenched martensite in Fe-C alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 700, pp. 592–597, Jul. 2017.
- 19- Z. Nishiyama *Martensitic Transformation Elsevier*. 2012.