

УДК 621.785.01:538:911

МУЛЬТИПЛЕТНЫЙ ХАРАКТЕР АУСТЕНИТИЗАЦИИ СТАЛИ 07Х3ГНМ И ЯВЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ

©2024 г. Л.В. Спивак^{1*}, Н.Е. Щепина^{2*}

^{1*}Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь
E-mail: lspivak2@mail.ru

^{2*}Естественнонаучный институт Пермского государственного национального
исследовательского университета, Пермь
E-mail: neshchepina@mail.ru

Поступила в редакцию 25 апреля 2024 г.

После доработки 27 сентября 2024 г. принята к публикации 1 октября 2024 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения исследованы превращения при нагреве и охлаждении со скоростью 5, 10, 20, 40 К/мин доэвтектоидной стали 07Х3ГНМ мартенситного класса. Установлен мультиплетный характер перехода этой стали в аустенитное состояние. На первом этапе реализуется переход перлита в аустенит. На втором — переход избыточного феррита в аустенит. Эти процессы четко дифференцируются по температурам максимальной скорости их реализации. В этой стали при охлаждении даже со скоростью 40 К/мин основной распад переохлажденного аустенита реализуется в районе температур протекания бейнитно-мартенситного превращения, т.е. ниже 500 °С. Показано наличие эффекта наследственности при низкотемпературном распаде переохлажденного аустенита этой стали. В частности, в зависимости от скорости нагрева при прохождении межкритического интервала температур зависят максимальная скорость и тепловой эффект распада аустенита ниже 500 °С.

Ключевые слова: перлит; аустенит; мартенсит; бейнит; фаза; превращение.

В работе [1] на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения (DSC) было выдвинуто предположение, что появление двух эндотермических пиков в межкритическом температурном интервале (МКТИ) между точками A_{c1} и A_{c3} при нагреве доэвтектоидных сталей обусловлено локализацией процессов перехода перлита в аустенит (A_D), а затем перехода избыточного феррита в аустенит (A_F). При этом было обращено внимание, что подобного рода эффекты более явно выражены в доэвтектоидных сталях, легированных сильными ферритостабилизирующими элементами: хромом, молибденом, ванадием и др. Для уточнения полученных в работе [1] закономерностей нами проведено более детальное исследование методами DSC структурного превращения при аустенизации и последующем охлаждении одной из низколегированных доэвтектоидных сталей мартенситного класса — стали 07Х3ГНМ.

Материал и методика исследования. Содержание легирующих элементов в стали

07Х3ГНМ, определенное рентгеноспектральным методом на электронном микроскопе MIRA3 Tescan, было следующим, мас. %: Mn 1,13; Cr 3,25; Ni 1,06; Mo 0,53; Si 0,27; Cu + Al 0,02—0,05. Содержание углерода установлено оптико-эмиссионным спектрометром СТИЛ-М3 (0,07 мас. % С) при допустимом диапазоне значений 0,061—0,1 мас. % С, содержания серы и фосфора (не более 0,025 мас. %) взяты из сертификата на данную плавку стали.

Дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли на приборе STA «Jupiter» 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение образцов проводили со скоростью 5, 10, 20 и 40 К/мин в среде аргона (99,998 мас. % Ar), скорость потока газа 25—30 мл/мин. Масса образцов составляла 180—210 мг.

Для обработки экспериментальных данных по DSC, в том числе и для определения температур критических точек, использовали программное обеспечение «Proteus Analyses» и пакет «Fityk». С целью уменьшения влияния на DSC-измерения трудно-

учитываемых факторов проводили аппроксимацию экспериментальной зависимости сигнала DSC полиномом шестой—восьмой степени.

Реализован вариант постановки эксперимента, в котором для каждой скорости термодифференцирования использовали индивидуальные образцы, вырезанные из листового проката толщиной 4,0 мм с одинаковой термо-механической предысторией в состоянии поставки.

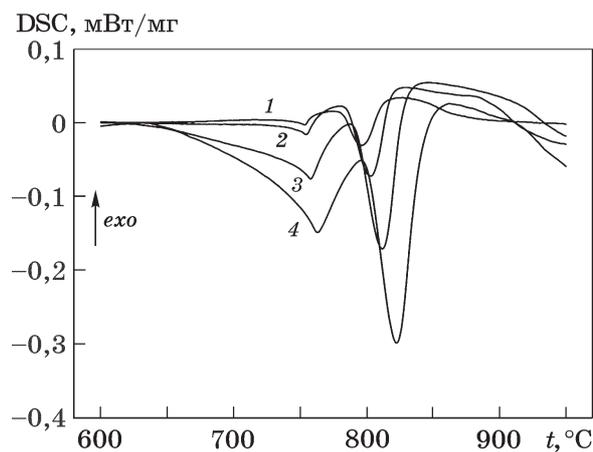
Экспериментальные результаты и их обсуждение. На фиг. 1 показано влияние скорости нагрева на изменение сигнала DSC при нагреве стали 07ХЗГНМ. В межкритическом интервале температур для всех скоростей нагрева регистрируются два локализованных по температуре эндотермических эффекта. С увеличением скорости нагрева температуры максимумов скорости первого и второго эндотермических эффектов смещаются в область более высоких температур. Однако температура начала превращения практически не зависит от скорости нагрева и в среднем равна 740 ± 1 °С. Эта особенность соответствует существующим представлениям о влиянии скорости нагрева на температуру начала (A_{c1}) превращения перлита в аустенит [2].

Выявленные эндотермические эффекты хорошо аппроксимируются функциями типа SplitPearson7. Пример такой аппроксимации показан на фиг. 2. С увеличением скорости нагрева температура завершения превращения смещается в область более высоких значений. Тепловые эффекты превращения для первого эндотермического пика в указанном наборе скоростей нагрева лежат в интервале значений $4,0 \pm 0,5$ Дж/г и в интервале $14,0 \pm 1,5$ Дж/г для второго эндотермического эффекта.

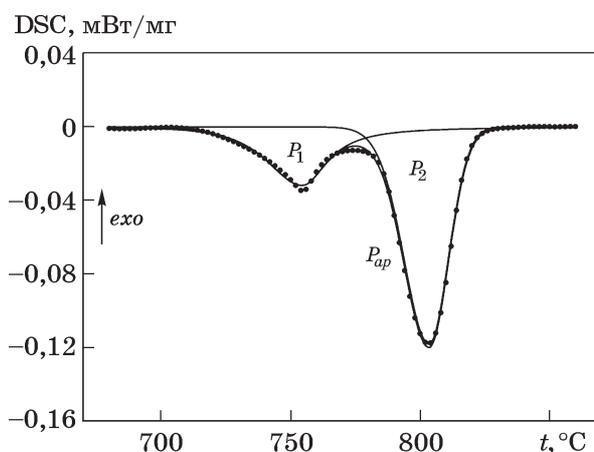
Смещение с увеличением скорости нагрева температуры максимальной скорости развития эндотермического эффекта позволяет по Кисинджеру [3] вычислить эффективную энергию активации процессов, ответственных за эндотермические эффекты. Такая оценка была проведена по уравнению:

$$Q = -Rd \ln(\beta/T_{\max}^2) / d(1/T_{\max}),$$

где Q — энергия активации, кДж/моль; R — газовая постоянная; T_{\max} — температура, К, максимума скорости эндотермического про-



Фиг. 1. Вид сигнала DSC в зависимости от скорости нагрева стали 07ХЗГНМ, К/мин: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 40



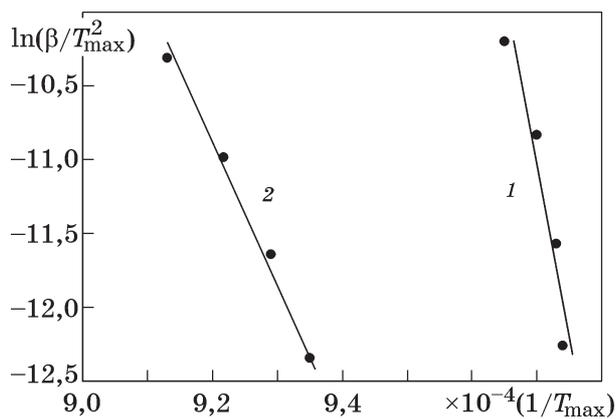
Фиг. 2. Строение эндотермического пика при нагреве со скоростью 10 К/мин стали 07ХЗГНМ: точки — экспериментальные данные; P_{ap} — результат аппроксимации; P_1, P_2 — подпики эндотермического эффекта

цесса на зависимости сигнала DSC при нагреве; β — скорость нагрева.

На фиг. 3 в координатах $\ln(\beta/T_{\max}^2) - 1/T_{\max}$ показаны полученные результаты. По тангенсу угла наклона в данных координатах возможна оценка энергии активации Q указанных эндотермических процессов. Для первого эндотермического процесса $Q_1 = 1900 \pm 500$ кДж/моль, для второго $Q_2 = 760 \pm 70$ кДж/моль.

Высокие значения величины Q_1 для первого эндотермического эффекта — следствие малого влияния скорости нагрева на температуру максимума скорости превращения. Последнее характерно для бездиффузионных процессов (см. работы [4, 5]).

Энергия активации 760 кДж/моль указывает на определяющую роль диффузионных составляющих в реализации процессов, ответственных за второй эндотермический эффект.



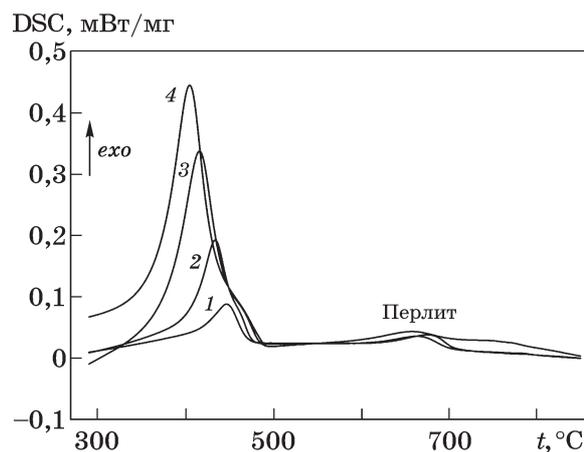
Фиг. 3. Зависимость $\ln(\beta/T_{\max}^2) - 1/T_{\max}$ для первого P_1 (1) и второго P_2 (2) эндотермических эффектов при нагреве стали 07ХЗГНМ

Таким образом, для доэвтектоидной стали, легированной ферритостабилизирующими элементами (хром, молибден), наблюдается при аустенитизации разделение по температурам реализации перехода перлита в аустенит и затем перехода избыточного феррита в аустенит. Механизм этих процессов близок к фазовому переходу I рода. Такому развитию событий обычно соответствует близость температуры максимума на второй производной сигнала DSC по температуре и температуры максимальной скорости эндотермического эффекта (см. работы [6—9]), что и наблюдается в наших экспериментах.

Таким образом, отмеченные на DSC-зависимостях особенности при нагреве доэвтектоидной стали (появление экстремумов) не согласуются с монотонным характером перехода перлита и феррита в аустенит, который следует из известной диаграммы состояния Fe-C (см., например, работу [10]).

На фиг. 4 показано влияние скорости охлаждения на изменение сигнала DSC стали 07ХЗГНМ после полной ее аустенитизации. Дифференцируются две области экзотермического эффекта: высокотемпературная (район температур 600—700 °С), в которой наблюдаются относительно слабые экзотермические эффекты (скорее всего, они связаны с частичным переходом аустенита в перлит) и низкотемпературная (экзотермический эффект при температуре ниже 500 °С обусловлен переходом в бейнитно-мартенситную смесь аустенита, оставшегося после образования перлита).

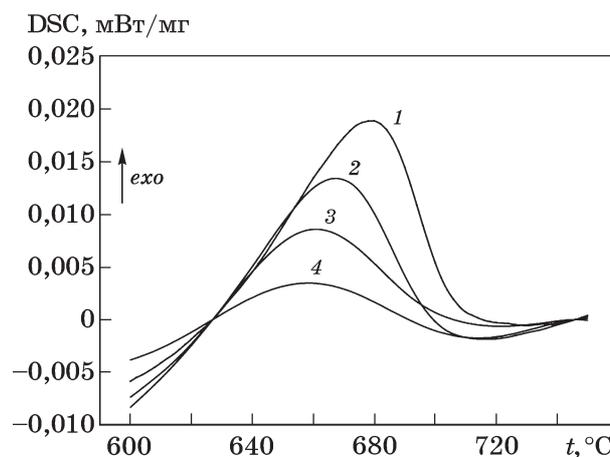
На фиг. 5 в соответствующем масштабе представлены данные по изменению сигнала DSC в интервале температур 600—750 °С.



Фиг. 4. Влияние скорости охлаждения стали 07ХЗГНМ на вид сигнала DSC: 1 — 5 К/мин; 2 — 10 К/мин; 3 — 20 К/мин; 4 — 40 К/мин

В общем случае тепловой эффект превращения зависит при прочих равных условиях от количества возникающего из аустенита перлита. Естественно, что наибольший тепловой эффект характерен для самой медленной скорости охлаждения (14,2 Дж/г). С увеличением скорости охлаждения уменьшается доля аустенита, переходящего в перлит, и соответственно снижается тепловой эффект такого перехода. Для скорости термоциклирования 40 К/мин он равен 0,5 Дж/г. Кроме того, смещается к более низким температурам и температура максимума скорости образования перлита (см. фиг. 5).

Температура начала низкотемпературного экзотермического эффекта и температура его завершения характеризуются следующими значениями: 470 и 413 °С для скорости охлаждения 5 К/мин; 462 и 404 °С для ско-



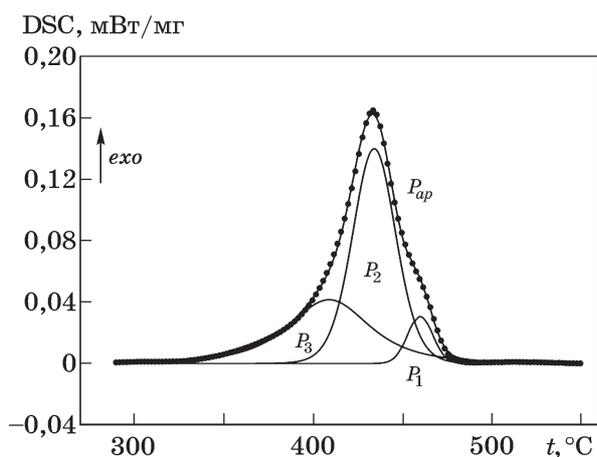
Фиг. 5. Влияние скорости охлаждения на вид сигнала DSC при перлитном превращении: 1 — 5 К/мин; 2 — 10 К/мин; 3 — 20 К/мин; 4 — 40 К/мин

рости охлаждения 10 К/мин; 441 (485) и 377 °С для скорости охлаждения 20 К/мин; 431 (492) и 366 °С для скорости охлаждения 40 К/мин.

С увеличением скорости охлаждения в область более низких температур смещается температура максимальной скорости распада переохлажденного аустенита в этом температурном интервале. Соответственно, с увеличением скорости охлаждения возрастает тепловой эффект превращения. В данных условиях эксперимента он равен: 23, 49, 52 и 65 Дж/г для скоростей охлаждения соответственно 5, 10, 20 и 40 К/мин.

Типичная структура низкотемпературного экзотермического пика показана на фиг. 6. Она свидетельствует о том, что на этом этапе распада переохлажденного аустенита реализуются три механизма перехода его в более термодинамически равновесное состояние. Один из этих механизмов (P_1) вероятнее всего обусловлен бейнитным превращением. Два других — следствие возникновения двух морфологически разных типов мартенситного превращения. Тепловые эффекты перехода, реализуемые по этим трем механизмам, и в первом приближении соотношение образующихся по этим механизмам продуктов распада для скорости термоциклирования 10 К/мин следующие: 1:7,6:11,2 соответственно для P_1 , P_2 , P_3 .

При описании возникновения аустенита при нагреве сталей выше точки A_{c1} и выделения избыточного феррита при охлаждении аустенита после его нагрева выше точки A_{c3}



Фиг. 6. Строение экзотермического пика при охлаждении стали 07X3ГНМ со скоростью 10 К/мин: точки — экспериментальные данные; P_{ap} — результат аппроксимации; P_1 — P_3 — подпик эффекта

обычно подчеркивается, что аустенит прорастает в ферритную фазу или что из аустенита выделяются зерна феррита (см. например, работы [4, 5, 11—16]).

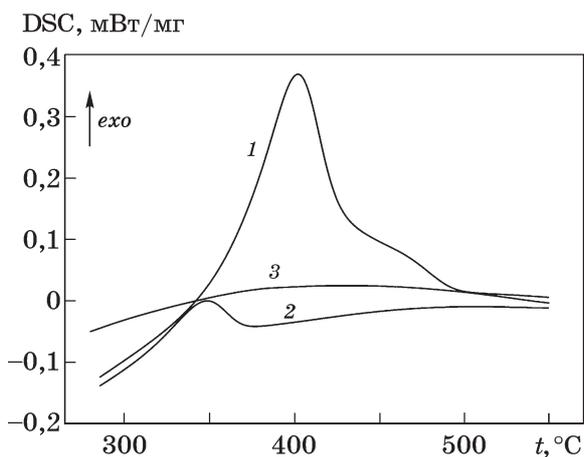
Однако появление таких калориметрических особенностей на DSC зависимостях при нагреве стали 07X3ГНМ в МКТИ с формальной точки зрения обусловлено переходом от термодинамически менее равновесного состояния к термодинамически более равновесному. Другими словами, реализуются процессы перехода перлита в аустенит, в результате которого образуется аустенит A_{Π} со своими морфологическими и концентрационными особенностями, и перехода избыточного феррита в аустенит A_{Φ} также со своими структурными, морфологическими и иными особенностями.

Относительно высокие температуры в МКТИ должны были бы достаточно быстро нивелировать эти различия между A_{Π} и A_{Φ} , однако даже при скорости нагрева 5 К/мин в данном случае это в полной мере произойти не успевают.

Как видно из представленных данных (см. фиг. 4), даже при скорости охлаждения 5 К/мин подавить бейнитно-мартенситное превращение в этой стали практически не удастся. Поэтому для объяснения мультиплетного характера образования аустенита при нагреве стали мартенситного класса 07X3ГНМ (см. [17]) и в дальнейших работах на сталях этой системы легирования [12—15] первый эндотермический эффект обычно рассматривался как следствие бездиффузионного (сдвигового) перехода части мартенсита в аустенит, а второй эндотермический эффект — как результат диффузионного механизма этого процесса.

Однако авторами работы [1] высказано мнение, что первый эндотермический эффект связан с переходом перлита в аустенит (процесс тоже бездиффузионный), тогда как второй эндотермический эффект обусловлен переходом избыточного феррита в аустенит как типичных структур доэвтектоидной стали в равновесном состоянии.

Для получения ферритно-перлитной структуры в этой стали после ее аустенитизации при 1000 °С образцы охлаждали со скоростью 40 К/мин до 670 °С и выдерживали при этой температуре 120 и 240 мин. После выдержки образцы охлаждались до комнатной температуры со скоростью 40 К/мин

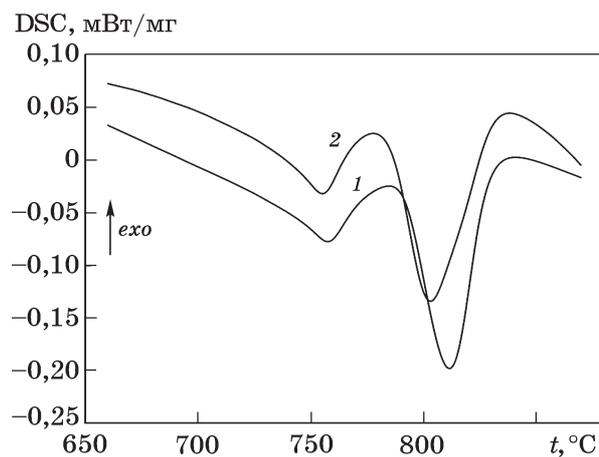


Фиг. 7. Изменение сигнала DSC при охлаждении стали 07X3ГНМ: 1 — нагрев со скоростью 40 К/мин до 1000 °С, выдержка 5 мин, охлаждение со скоростью 40 К/мин; 2 — нагрев со скоростью 40 К/мин до 1000 °С, выдержка 5 мин, охлаждение со скоростью 40 К/мин до 670 °С, выдержка 120 мин, охлаждение со скоростью 40 К/мин; 3 — нагрев со скоростью 40 К/мин до 1000 °С, выдержка 5 мин, охлаждение со скоростью 40 К/мин до 670 °С, выдержка 240 мин, охлаждение со скоростью 40 К/мин

(фиг. 7). Как видно из представленных данных, после выдержки 240 мин при 670 °С весь переохлажденный аустенит перешел в перлитно-цементитную смесь (низкотемпературный экзотермический эффект, связанный с бейнитно-мартенситным превращением отсутствует). Однако выдержка 120 мин при этой температуре (670 °С) оказалось для этого недостаточной. Затем следовал нагрев прошедших изотермическую обработку образцов до 1000 °С.

На фиг. 8 показано изменение сигнала DSC стали 07X3ГНМ с исходной перлитной (ферритно-перлитной) и бейнитно-мартенситной структурой. Представленные данные позволяют утверждать, что принципиальных различий в ходе сигнала DSC в МКТИ для двух этих исходных состояний не наблюдается. Следовательно, при нагреве сталей этого класса легирования при достижении точки A_{c1} совершается переход бейнитно-мартенситной структуры в ферритно-цементитную смесь (феррит+цементит), типичную для состояния после высокотемпературного отпуска закаленной доэвтектоидной стали, а сама структура этой стали состоит из феррита и перлита.

Следует обратить внимание на еще одну выявленную в работе закономерность. Если аустенитизацию стали 07X3ГНМ провести при 1000 °С, но при достижении этой темпе-



Фиг. 8. Изменение сигнала DSC при нагреве стали 07X3ГНМ со скоростью 20 К/мин: 1 — исходное состояние (мартенсит + бейнит); 2 — результат после изотермического отжига при 670 °С в течение 240 мин (в исходном состоянии перлит + феррит)

ратуры в МКТИ провести нагрев с разными скоростями, например 5 и 40 К/мин, а далее охлаждение с 1000 °С с одинаковой скоростью, например 40 К/мин, то температуры максимальной скорости низкотемпературного распада переохлажденного аустенита будут различаться на 20—30 °С, а тепловой эффект превращения — на 20 Дж/г и более. Тем самым проявляется еще один вид структурно-фазовой наследственности в дополнение к уже отмеченным ранее (см. [18]): зависимость термодинамических характеристик фазового превращения от параметров предшествующей термической обработки (в данном случае от скорости прохода МКТИ).

Выводы. 1. Установлено, что аустенитизация при нагреве стали 07X3ГНМ происходит в два этапа. Оценки энергии активации каждого такого этапа позволяет отнести первый из них к контролируемому бездиффузионными механизмами и диффузионными для второго этапа. Соответственно на первом этапе скорее всего реализуется переход перлита в аустенит, а на заключительном (втором) этапе — переход избыточного феррита в аустенит. После нагрева этой стали выше точки A_{c3} при охлаждении даже со скоростью 5 К/мин практически подавляются процессы выделения феррита и перлита и реализуется несколько экзотермических процессов в перекрывающихся один другим интервалах температур. По температурам реализации условно их можно разделить на бейнитное и мартенситные превращения.

2. Показано, что в доэвтектоидных сталях этого типа легирования бейнитно-мартенситная компонента их структуры не обуславливает наличие первого этапа превращения аустенита в межкритическом температурном интервале (МКТИ). При нагреве в исследованном диапазоне скоростей к моменту достижения критической точки A_{c1} происходит трансформация бейнитно-мартенситной структуры в ферритно-цементитную смесь, типичную для состояния после высокого отпуска закаленной доэвтектоидной стали.

3. Обращено внимание на зависимость определяемых методами DSC термодинамических характеристик фазовых превращений от термической предыстории исследуемого сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спивак, Л.В. Превращения аустенита в межкритическом интервале температур в сплавах на основе системы Fe-C / Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина // *Металлы*. 2024. №1. С.1—9.
2. Грачев, С.В. Физическое металловедение : учеб. для вузов / С.В. Грачев, В.Р. Бараз, А.А. Богатов, В.П. Швейкин. — Екатеринбург : Изд-во Ур. гос. техн. ун-та. УПИ, 2001. 534 с.
3. Kisinger, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kisinger // *Analytical Chem.* 1957. V.29. P.1702—1706.
4. Дьяченко, С.С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах / С.С. Дьяченко. — М. : Металлургия, 1982 128 с.
5. Разумов, И.К. К теории фазовых превращений в железе и стали / И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев, М.И. Кацнельсон // *ФММ*. 2017. Т.118. №4. С.380—408.
6. Šesták, J. Thermophysical properties of solids. Measurements. Their theoretical thermal analysis / J. Šesták. — Prague : Academia Prague, 1984. 456 p.
7. Galwey, A.K. Handbook of thermal analysis and calorimetry / A.K. Galwey, ser. ed. V.1 : Principles and practice / M.E. Brown, ed. — [S.l.] : Elsevier Science, 1998. 722 p. — (A.K. Galwey, M.E. Brown. P.147.)
8. Galwey, A.K. Handbook of thermal analysis and calorimetry / A.K. Galwey, ser. ed. V.1 : Principles and practice / M.E. Brown, ed. — [S.l.] : Elsevier Science, 1998. 722 p. — (P.J. Van Ekeren. Thermodynamic background to thermal analysis and calorimetry. P.75—114.)
9. Introduction to thermal analysis / ed. M.E. Brown. — N.Y., L., M. : Kluwer Academic Publ., 2001. 264 p.
10. Давыдов, С.В. Диаграмма состояния сплавов системы Fe-100%С. Ч.1. Базовые противоречия диаграммы Fe-Fe₃C / С.В. Давыдов // *Сталь*. 2023. №2. С.5—13.
11. Zel'dovich, V.I. Three mechanisms of formation of austenite and inheritance of structure in iron alloys / V.I. Zel'dovich // *Metal Sci. Heat Treatment*. 2008. V.50. Is.9—10. P.442—448.
12. Фарбер, В.М. Кинетика образования аустенита и влияние нагрева в межкритическом интервале температур на структуру стали 08Г2 / В.М. Фарбер, В.А. Хотин, О.В. Селиванова, О.Н. Полухина, А.С. Юровских, Д.О. Панов // *МиТОМ*. 2016. №11. С.11—16.
13. Zhang Xie. Structural transformations among austenite, ferrite and cementite in Fe-C alloys : A unified theory based on ab initio simulations / Zhang Xie, Hickel Tilmann, Rogal Jutta, Fähler Sebastian, Drautz Ralf, Neugebauer Jörg // *Acta Materialia*. 2015. V.99. P.281—289.
14. Панов, Д.О. Особенности образования аустенита в низкоуглеродистой стали при нагреве в межкритическом интервале температур / Д.О. Панов, А.И. Смирнов // *ФММ*. 2017. Т.118. №11. С.1138—1145.
15. Заяц, Л.Ц. Особенности процессов образования аустенита в межкритическом интервале температур в исходно закаленных низкоуглеродистых сталях разных систем легирования / Л.Ц. Заяц, Д.О. Панов, Ю.Н. Симонов, А.Н. Балахнин, А.И. Смирнов, И.Л. Яковлева // *ФММ*. 2011. Т.112. №5. С.505—513.
16. Haidemenopoulos, G.N. Physical metallurgy. Principles and design / G.N. Haidemenopoulos // *Eng. Techn. Phys. Sci.* — Florida : CRC Press, 2018. 476 p.
17. Клейнер, Л.М. Фазовые и структурные превращения в низкоуглеродистых мартенситных сталях / Л.М. Клейнер, Д.М. Ларинин, Л.В. Спивак, А.А. Шацов // *ФММ*. 2009. №2. С.161—168.
18. Дьяченко, С.С. Наследственность при фазовых превращениях : механизм явления и влияние на свойства / С.С. Дьяченко // *МиТОМ*. 2000. №4. С.14—19.